RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 gennaio 1916.

F. D'OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sugli spazî normali a tre dimensioni colle curvature principali costanti.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

1. Uno spazio curvo S_3 a tre dimensioni, definito dalla espressione del suo ds^2

$$ds^2 = \sum_{r,s}^{1\ldots3} a_{rs}\, du_r\, du_s\,,$$

si dirà *normale* quando colle linee delle sue tre congruenze principali si può costituire un sistema triplo di superficie ortogonali (1). Questi spazî normali si presentano in connessione coi generali sistemi tripli coniugati di Darboux (ved. Mem. cit.).

Vogliamo risolvere nella presente Nota il problema di *trovare tutti gli spazî normali* S_3 *le cui tre curvature principali sono costanti.* Si vedrà che, oltre gli spazî di curvatura costante, esistono tre soli tipi di spazî di questa specie; e questi appartengono alla classe generale, studiata in una mia Memoria del 1897, degli spazî che ammettono un gruppo continuo di movimenti (2). Per gli spazî del primo tipo il gruppo è un G_3 transitivo; per quelli degli altri due tipi, un G_4 transitivo e sistatico.

(1) Cfr. il § 2 della mia Memoria *Sui sistemi tripli coniugati* ecc. [Annali di matematica, tomo 23° (1914)]; e i §§ 162-163 delle mie *Lezioni di geometria differenziale* (vol. I).

(2) *Sugli spazî a tre dimensioni che ammettono un gruppo continuo di movimenti*, Memorie della Società italiana delle Scienze (detta dei XL), serie 3ª, tomo XI,

2. Riferiamo lo spazio S_3, supposto normale, al sistema triplo ortogonale (u_1, u_2, u_3) le cui linee coordinate $(u_1), (u_2), (u_3)$ formano le congruenze principali, onde il ds^2 avrà intanto la forma normale

$$ds^2 = H_1^2 du_1^2 + H_2^2 du_2^2 + H_3^2 du_3^2 .$$

Essendo le direzioni principali quelle delle linee coordinate $(u_1), (u_2), (u_3)$, saranno nulli i tre simboli riemanniani a quattro indici

$$(21, 13) \ , \ (32, 21) \ , \ (13, 32)$$

costruiti per la forma differenziale (1): ossia le funzioni H_1, H_2, H_3 di u_1, u_2, u_3 dovranno soddisfare le tre equazioni

$$(2) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 H_1}{\partial u_2 \partial u_3} = \dfrac{1}{H_2} \dfrac{\partial H_2}{\partial u_3} \dfrac{\partial H_1}{\partial u_2} + \dfrac{1}{H_3} \dfrac{\partial H_3}{\partial u_2} \dfrac{\partial H_1}{\partial u_3} \\ \dfrac{\partial^2 H_2}{\partial u_3 \partial u_1} = \dfrac{1}{H_3} \dfrac{\partial H_3}{\partial u_1} \dfrac{\partial H_2}{\partial u_3} + \dfrac{1}{H_1} \dfrac{\partial H_1}{\partial u_3} \dfrac{\partial H_2}{\partial u_1} \\ \dfrac{\partial^2 H_3}{\partial u_1 \partial u_2} = \dfrac{1}{H_1} \dfrac{\partial H_1}{\partial u_2} \dfrac{\partial H_3}{\partial u_1} + \dfrac{1}{H_2} \dfrac{\partial H_2}{\partial u_1} \dfrac{\partial H_3}{\partial u_2} . \end{cases}$$

Ora, se indichiamo con k_1, k_2, k_3 le tre curvature principali nelle rispettive giaciture delle superficie coordinate $u_1 = \text{cost}$, $u_2 = \text{cost}$, $u_3 = \text{cost}$, queste si esprimono, per gli altri tre simboli di Riemann, colle formole

$$k_1 = \frac{(23, 23)}{H_2^2 H_3^2} \quad , \quad k_2 = \frac{(31, 31)}{H_3^2 H_1^2} \quad , \quad k_3 = \frac{(12, 12)}{H_1^2 H_2^2} ,$$

che, sviluppate, si scrivono

$$(3) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial u_2}\left(\dfrac{1}{H_2}\dfrac{\partial H_3}{\partial u_2}\right) + \dfrac{\partial}{\partial u_3}\left(\dfrac{1}{H_3}\dfrac{\partial H_2}{\partial u_3}\right) + \dfrac{1}{H_1^2}\dfrac{\partial H_2}{\partial u_1}\dfrac{\partial H_3}{\partial u_1} + k_1 H_2 H_3 = 0 \\ \dfrac{\partial}{\partial u_3}\left(\dfrac{1}{H_3}\dfrac{\partial H_1}{\partial u_3}\right) + \dfrac{\partial}{\partial u_1}\left(\dfrac{1}{H_1}\dfrac{\partial H_3}{\partial u_1}\right) + \dfrac{1}{H_2^2}\dfrac{\partial H_3}{\partial u_2}\dfrac{\partial H_1}{\partial u_2} + k_2 H_3 H_1 = 0 \\ \dfrac{\partial}{\partial u_4}\left(\dfrac{1}{H_1}\dfrac{\partial H_2}{\partial u_1}\right) + \dfrac{\partial}{\partial u_2}\left(\dfrac{1}{H_2}\dfrac{\partial H_1}{\partial u_2}\right) + \dfrac{1}{H_3^2}\dfrac{\partial H_1}{\partial u_3}\dfrac{\partial H_2}{\partial u_3} + k_3 H_1 H_2 = 0 . \end{cases}$$

Supposto adunque che k_1, k_2, k_3 siano tre costanti date, il nostro problema consiste nell'esaminare se il sistema differenziale, formato dalle sei equazioni (2), (3) per le tre funzioni incognite H_1, H_2, H_3 di u_1, u_2, u_3, ammette soluzioni, e nel trovarne le soluzioni più generali.

E qui escluderemo il caso ben noto in cui le tre costanti k_i siano eguali, perchè allora lo spazio è a curvatura di Riemann costante. Allora le equazioni (2), (3) formano un sistema completamente integrabile, come confermeremo fra breve, e servono a determinare *tutti* i sistemi tripli orto-

gonali dello spazio, il triedro delle direzioni principali essendo, in questo caso, affatto indeterminato.

3. Per compiere più simmetricamente i calcoli, introduciamo le sei rotazioni (Darboux)

$$(a) \qquad \beta_{rs} = \frac{1}{H_r}\frac{\partial H_s}{\partial u_r} \qquad (r \neq s),$$

dopo di che le (2) assumono la forma

$$(b) \qquad \frac{\partial \beta_{rs}}{\partial u_t} = \beta_{rt}\,\beta_{ts} \qquad (r \neq s \neq t),$$

dove con r, s, t si indica una qualunque permutazione degli indici $1, 2, 3$, e le (2) diventano

$$(c) \qquad \frac{\partial \beta_{rs}}{\partial u_r} + \frac{\partial \beta_{sr}}{\partial u_s} + \beta_{tr}\,\beta_{ts} + k_t H_r H_s = 0 .$$

Debbiamo allora esaminare il sistema differenziale costituito dalle 15 equazioni (a), (b), (c) per le 9 funzioni incognite H_r, β_{rs}, e per questo cominciamo a dedurne delle ulteriori conseguenze differenziali. Si derivi la (c) rispetto ad u_t e vi si sottragga la (b) derivata rispetto ad u_r; riducendo, coll'aver riguardo alle (a), (b), (c) stesse, troviamo

$$(k_t - k_r)\frac{\beta_{tr}}{H_r} = (k_t - k_s)\frac{\beta_{ts}}{H_s} = 0 :$$

ossia, scrivendo per disteso, le tre relazioni

$$(4) \qquad \begin{cases} (k_3 - k_1)\dfrac{\beta_{31}}{H_1} = (k_2 - k_3)\dfrac{\beta_{32}}{H_2} \\ (k_1 - k_2)\dfrac{\beta_{12}}{H_2} = (k_3 - k_1)\dfrac{\beta_{13}}{H_3} \\ (k_2 - k_3)\dfrac{\beta_{23}}{H_3} = (k_1 - k_2)\dfrac{\beta_{21}}{H_1} . \end{cases}$$

Si osservi che nel caso degli spazî a curvatura riemanniana costante ($k_1 = k_2 = k_3$), ed in questo soltanto, le (4) sono identicamente soddisfatte; ed il sistema è chiuso e completamente integrabile, come già sopra si è detto.

4. Cominciamo dal considerare il caso precisamente opposto a quello degli spazî a curvatura costante, quello cioè in cui si suppongano *tutte e tre le differenze* $k_1 - k_2$, $k_2 - k_3$, $k_3 - k_1$ *diverse da zero.*

A causa delle (4), possiamo in tal caso esprimere le sei rotazioni β_{rs}, per tre sole incognite ausiliarie Φ_1, Φ_2, Φ_3, colle posizioni:

$$(5)\quad \begin{cases} \beta_{12} = (k_3 - k_1)\,\Phi_1 H_2 \quad , \quad \beta_{13} = (k_1 - k_2)\,\Phi_1 H_3 \\ \beta_{23} = (k_1 - k_2)\,\Phi_2 H_3 \quad , \quad \beta_{21} = (k_2 - k_3)\,\Phi_2 H_1 \\ \beta_{31} = (k_2 - k_3)\,\Phi_3 H_1 \quad , \quad \beta_{32} = (k_3 - k_1)\,\Phi_3 H_2 \,. \end{cases}$$

Introducendo questi valori delle β nelle (a) e nelle (b), troviamo, per le sei funzioni incognite H_r, Φ_r, le equazioni seguenti:

$$(A)\quad \begin{cases} * \quad , \quad \dfrac{\partial H_1}{\partial u_2} = (k_2 - k_3)\,\Phi_2 H_1 H_2 \quad , \quad \dfrac{\partial H_1}{\partial u_3} = (k_2 - k_3)\,\Phi_3 H_1 H_3 \\ \dfrac{\partial H_2}{\partial u_1} = (k_3 - k_1)\,\Phi_1 H_2 H_1 \quad , \quad * \quad , \quad \dfrac{\partial H_2}{\partial u_3} = (k_3 - k_1)\,\Phi_3 H_2 H_3 \\ \dfrac{\partial H_3}{\partial u_1} = (k_1 - k_2)\,\Phi_1 H_3 H_1 \quad , \quad \dfrac{\partial H_3}{\partial u_2} = (k_1 - k_2)\,\Phi_2 H_3 H_2 \quad , \quad * \end{cases}$$

$$(B)\quad \begin{cases} * \quad , \quad \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial u_2} = (k_2 + k_3 - 2k_1)\,H_2 \Phi_1 \Phi_2 \quad , \quad \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial u_3} = (2k_1 - k_2 - k_3)\,H_3 \Phi_1 \Phi_3 \\ \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial u_1} = (2k_2 - k_3 - k_1)\,H_1 \Phi_2 \Phi_1 \quad , \quad * \quad , \quad \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial u_3} = (k_3 + k_1 - 2k_2)\,H_3 \Phi_2 \Phi_3 \\ \dfrac{\partial \Phi_3}{\partial u_1} = (k_1 + k_2 - 2k_3)\,H_1 \Phi_3 \Phi_1 \quad , \quad \dfrac{\partial \Phi_3}{\partial u_2} = (2k_3 - k_1 - k_2)\,H_2 \Phi_3 \Phi_2 \quad , \quad * \end{cases}$$

Delle altre tre equazioni, che risultano similmente dalle (c), basterà tener conto più oltre.

5. Se dalle (B) della prima linea formiamo la condizione d'integrabilità,

$$(k_2 + k_3 - 2k_1)\left\{ \frac{\partial}{\partial u_3}(H_2 \Phi_1 \Phi_2) + \frac{\partial}{\partial u_2}(H_3 \Phi_1 \Phi_3) \right\} = 0\,,$$

e sviluppiamo colle (A), (B) stesse, sopprimendo il fattore non nullo $4(k_3 - k_2)\,H_2 H_3$, troviamo

$$(k_2 + k_3 - 2k_1)\,\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 = 0\,;$$

e in simil modo, dalle (B) delle altre due linee,

$$(k_3 + k_1 - 2k_2)\,\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 = 0$$
$$(k_1 + k_2 - 2k_3)\,\Phi_1 \Phi_2 \Phi_3 = 0\,.$$

Se ne deduce che, non potendo annullarsi insieme i tre fattori

$$k_2 + k_3 - 2k_1 \quad , \quad k_3 + k_1 - 2k_2 \quad , \quad k_1 + k_2 - 2k_3$$

(altrimenti le tre k sarebbero eguali contro l'ipotesi) dovrà necessariamente annullarsi una delle tre Φ. Possiamo supporre che sia

$$\Phi_3 = 0 ,$$

e allora dalle (A), (B) segue che $H_1 , H_2 , \Phi_1 , \Phi_2$ hanno nulle le derivate rapporto ad u_3, cioè sono funzioni di $u_1 . u_2$ soltanto, assoggettate a soddisfare alle equazioni

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial H_1}{\partial u_2} = (k_2 - k_3)\,\Phi_2 H_1 H_2 \quad , & \dfrac{\partial H_2}{\partial u_1} = (k_3 - k_1)\,\Phi_1 H_2 H_3 \\ \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial u_2} = (k_2 + k_3 - 2k_1)\,H_2 \Phi_1 \Phi_2 \quad , & \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial u_1} = (2k_2 - k_1 - k_3)\,H_1 \Phi_1 \Phi_2 . \end{cases}$$

Note che siano $H_1 , H_2 , \Phi_1 , \Phi_2$, la H_3 è determinata, a meno di un fattore funzione (arbitraria) di u_3, dalle equazioni (A)

$$(6^*)\qquad \frac{\partial H_3}{\partial u_1} = (k_1 - k_2)\,\Phi_1 H_1 H_3 \quad , \quad \frac{\partial H_3}{\partial u_2} = (k_1 - k_2)\,\Phi_2 H_2 H_3 .$$

Ma ora introduciamo in calcolo anche le condizioni (c), che scriviamo per disteso

$$(7)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \beta_{23}}{\partial u_2} + \dfrac{\partial \beta_{32}}{\partial u_3} + \beta_{12}\beta_{13} + k_1 H_2 H_3 = 0 \\ \dfrac{\partial \beta_{31}}{\partial u_3} + \dfrac{\partial \beta_{13}}{\partial u_1} + \beta_{23}\beta_{21} + k_2 H_3 H_1 = 0 \\ \dfrac{\partial \beta_{12}}{\partial u_1} + \dfrac{\partial \beta_{21}}{\partial u_2} + \beta_{31}\beta_{32} + k_3 H_1 H_2 = 0 . \end{cases}$$

Introducendovi i valori (5) delle β, ove è da farsi $\Phi_3 = 0$, si hanno le tre equazioni

$$\begin{cases} (k_1 - k_2)\,\dfrac{\partial}{\partial u_2}(\Phi_2 H_3) + (k_1 - k_2)(k_3 - k_1)\,\Phi_1^2 H_2 H_3 + k_1 H_2 H_3 = 0 \\ (k_1 - k_2)\,\dfrac{\partial}{\partial u_1}(\Phi_1 H_3) + (k_1 - k_2)(k_2 - k_3)\,\Phi_2^2 H_1 H_3 + k_2 H_1 H_3 = 0 \\ (k_3 - k_1)\,\dfrac{\partial}{\partial u_1}(\Phi_1 H_2) + (k_2 - k_3)\,\dfrac{\partial}{\partial u_2}(\Phi_2 H_1) + k_3 H_1 H_2 = 0 . \end{cases}$$

Eseguendo le derivazioni, colle (6), (6*), queste diventano

$$(7^*)\quad \begin{cases} (k_1-k_2)\dfrac{1}{H_2}\dfrac{\partial \Phi_2}{\partial u_2}+(k_1-k_2)(k_3-k_1)\Phi_1^2+ \\ \qquad\qquad +(k_1-k_2)^2\Phi_2^2+k_1=0 \\ (k_1-k_2)\dfrac{1}{H_2}\dfrac{\partial \Phi_1}{\partial u_1}+(k_1-k_2)^2\Phi_1^2+ \\ \qquad\qquad +(k_1-k_2)(k_2-k_3)\Phi_2^2+k_2=0 \\ (k_3-k_1)\dfrac{1}{H_1}\dfrac{\partial \Phi_1}{\partial u_1}+(k_2-k_3)\dfrac{1}{H_2}\dfrac{\partial \Phi_2}{\partial u_2}+ \\ \qquad\qquad +(k_3-k_1)^2\Phi_1^2+(k_2-k_3)^2\Phi_2^2+k_3=0\,. \end{cases}$$

Le prime due, risolute, dànno

$$(8)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi_1}{\partial u_1}=-H_1\left\{(k_1-k_2)\Phi_1^2+(k_2-k_3)\Phi_2^2+\dfrac{k_2}{k_1-k_2}\right\} \\ \dfrac{\partial \Phi_2}{\partial u_2}=-H_2\left\{(k_3-k_1)\Phi_1^2+(k_1-k_2)\Phi_2^2+\dfrac{k_1}{k_1-k_2}\right\} \end{cases}$$

e, sostituendo nella terza, ne risulta l'equazione in termini finiti tra Φ_1, Φ_2

$$(9)\qquad (k_3-k_1)^2\Phi_1^2+(k_2-k_3)^2\Phi_2^2+k_3=0\,.$$

6. Derivando quest'ultima rapporto ad u_1, u_2, e facendo uso delle (6), (8) e (9), otteniamo le altre due

$$(10)\quad \begin{cases} \Phi_1\left\{(k_1-k_2)(k_1+k_2-2k_3)\Phi_2^2+\dfrac{k_1^2-k_2k_3}{k_1-k_2}\right\}=0 \\ \Phi_2\left\{(k_1-k_2)(k_1+k_2-2k_3)\Phi_1^2+\dfrac{k_2^2-k_1k_3}{k_1-k_2}\right\}=0\,. \end{cases}$$

Da queste deduciamo facilmente che deve ancora annullarsi o Φ_1, o Φ_2. Altrimenti dalle (10), dovendo annullarsi i secondi fattori, dedurremmo che Φ_1, Φ_2 avrebbero valori costanti (non nulli), ovvero sarebbe

$$k_2+k_2=2k_3\,.$$

Ma, nel primo caso, dalle due seconde (6) avremmo

$$k_2+k_3=2k_1\quad,\quad k_1+k_3=2k_2\,,$$

indi anche

$$k_1+k_2=2k_3\,,$$

e le tre k sarebbero eguali.

Se poi supponiamo $k_1 + k_2 = 2k_3$ e $\Phi_1 \Phi_2 \neq 0$, dalle (10) abbiamo

$$k_1^2 = k_2 k_3 \quad , \quad k_2^2 = k_1 k_3 ;$$

e due k sarebbero eguali, contro l'ipotesi.

Concludiamo quindi che, oltre Φ_3, sarà nulla anche Φ_1 o Φ_2. Supponiamo p. es. $\Phi_2 = 0$: nel qual caso sarà certamente $\Phi_1 \neq 0$, altrimenti, per le (7*), avremmo $k_1 = k_2 = k_3 = 0$, e lo spazio sarebbe euclideo. Ora dalle (10_1), essendo $\Phi_2 = 0$, $\Phi_1 \neq 0$, segue

$$k_1^2 = k_2 k_3 : \tag{11}$$

cioè *la curvatura principale k_1 è media proporzionale fra le altre due.*

Osserviamo ora che, per la (9), k_3 è certamente negativa; indi anche k_2 per la (11). Indicando adunque con a , b due costanti diseguali non nulle (positive o negative), possiamo porre

$$k_1 = -ab \quad , \quad k_2 = -b^2 \quad , \quad k_3 = -a^2 .$$

Per la prima delle (6) $\frac{\partial H_1}{\partial u_2} = 0$, cioè H_1 dipende solo da u_1: sicchè, cangiando questo parametro, possiamo fare $H_1 = 1$. Dovendo poi annullarsi, per la (9),

$$a^2(b-a)^2 \Phi_1^2 - a^2 ,$$

avremo $\Phi_1 = \pm \frac{1}{b-a}$, e cangiando eventualmente i segni di a , b, possiamo prendere

$$\Phi_1 = \frac{1}{b-a} .$$

Resta solo da soddisfare con H_2 , H_3 alle equazioni

$$\frac{\partial H_2}{\partial u_1} = a H_2 \quad , \quad \frac{\partial H_3}{\partial u_1} = b H_3 \quad , \quad \frac{\partial H_3}{\partial u_2} = 0 ,$$

che integrate, e disponendo dei parametri u_2 , u_3 , dànno in fine

$$H_1 = 1 \quad , \quad H_2 = e^{au_1} \quad , \quad H_3 = e^{bu_1} ;$$

e viceversa, con questi valori di H_1 , H_2 , H_3 , tutte le nostre condizioni sono soddisfatte.

Concludiamo adunque:

Se le tre curvature principali dello spazio curvo normale sono costanti e diseguali, una di esse k_1 è media proporzionale fra le altre due, e al ds^2 si può dare la forma

$$ds^2 = du_1^2 + e^{2au_1} du_2^2 + e^{2bu_1} du_3^2 ,$$

con a, b costanti diseguali e con

$$k_1 = -ab \quad , \quad k_2 = -b^2 \quad , \quad k_3 = -a^2 .$$

Si osserverà che, se si facesse $a = b$, lo spazio diventerebbe pseudosferico.

7. Esaurito il caso in cui le tre curvature principali sono diseguali, trattiamo ora quello in cui *due* siano supposte eguali: p. es. sia

$$k_2 = k_3 ,$$

indi $k_1 \neq k_2 , k_3$.

Riprendendo i primi risultati (nn. 1, 2), e ponendo, nelle (4), $k_2 = k_3$, risulta

$$\beta_{21} = \beta_{31} = 0$$

$$\frac{\beta_{12}}{H_2} = -\frac{\beta_{13}}{H_3} .$$

Introduciamo quindi una nuova funzione incognita λ, per la quale esprimiamo β_{12}, β_{13} colle formole

$$(12) \qquad \beta_{12} = H_2 \lambda \quad , \quad \beta_{13} = -H_3 \lambda \quad , \quad \beta_{21} = 0 \quad , \quad \beta_{31} = 0$$

Segue, dalle (a),

$$\frac{\partial H_1}{\partial u_2} = \frac{\partial H_1}{\partial u_3} = 0 ,$$

cioè H_1 è indipendente da u_2, u_3, e possiamo fare nuovamente $H_1 = 1$. Così le (a) si riducono alle seguenti:

$$(13) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial H_2}{\partial u_1} = H_2 \lambda \quad , \quad \dfrac{\partial H_2}{\partial u_3} = \beta_{32} H_3 \\ \dfrac{\partial H_3}{\partial u_1} = -H_3 \lambda \quad , \quad \dfrac{\partial H_3}{\partial u_2} = \beta_{23} H_2 . \end{cases}$$

e le (b) alle altre

$$(13^*) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial (H_2 \lambda)}{\partial u_3} = -H_3 \lambda \, . \, \beta_{32} \quad , \quad \dfrac{\partial (H_3 \lambda)}{\partial u_2} = -H_2 \lambda \, \beta_{23} \\ \dfrac{\partial \beta_{23}}{\partial u_1} = 0 \qquad\qquad , \quad \dfrac{\partial \beta_{32}}{\partial u_1} = 0 . \end{cases}$$

Infine le (7) ci dànno le equazioni

$$(14) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \beta_{23}}{\partial u_2} + \dfrac{\partial \beta_{32}}{\partial u_3} + (k_1 - \lambda^2) H_2 H_3 = 0 \\ -\dfrac{\partial (H_3 \lambda)}{\partial u_1} + k_2 H_3 = 0 \quad , \quad \dfrac{\partial (H_2 \lambda)}{\partial u_1} + k_2 H_2 = 0 . \end{cases}$$

Le ultime due, combinate colle (13), diventano

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \lambda}{\partial u_1} = \lambda^2 + k_2 \\ \dfrac{\partial \lambda}{\partial u_1} = -(\lambda^2 + k_2) , \end{cases}$$

e dimostrano che si ha

$$\lambda^2 = -k_2 = \text{cost.}$$

Supposto, dapprima, che le due curvature eguali $k_2 = k_3$ non siano nulle, e per ciò anche λ sia una costante non nulla, paragonando le (13) con le (13*), viene

$$\beta_{23} = \beta_{32} = 0$$

$$\frac{\partial H_2}{\partial u_3} = 0 \quad , \quad \frac{\partial H_3}{\partial u_2} = 0 ,$$

e inoltre

$$\frac{\partial H_2}{\partial u_1} = H_2 \lambda \quad , \quad \frac{\partial H_3}{\partial u_1} = -H_3 \lambda .$$

Integrando e disponendo dei parametri u_1 , u_2 , u_3, abbiamo

$$H_1 = 1 \quad , \quad H_2 = e^{\lambda u_1} \quad , \quad H_3 = e^{-\lambda u_1} ,$$

ciò che è soltanto un caso particolare della forma (I) del ds^2, corrispondente al supporre

$$a = -b = \lambda .$$

8. Resta solo da considerare il caso in cui k_2 , k_3 e λ siano nulli: nel qual caso, per le (13), (13*), H_2 , H_3 e β_{23} , β_{32} sono indipendenti da u_1, e si hanno inoltre, come condizioni necessarie e sufficienti, le tre

$$\begin{cases} \dfrac{\partial H_2}{\partial u_3} = \beta_{32} H_3 \quad , \quad \dfrac{\partial H_3}{\partial u_2} = \beta_{23} H_2 \\ \dfrac{\partial \beta_{23}}{\partial u_3} + \dfrac{\partial \beta_{32}}{\partial u_3} + k_1 H_2 H_3 = 0 . \end{cases}$$

In altri termini, H_2 , H_3 sono assoggettate, come funzioni di u_2 , u_3, unicamente alla condizione

$$-\frac{1}{H_2 H_3} \left\{ \frac{\partial}{\partial u_2} \left(\frac{1}{H_2} \frac{\partial H_3}{\partial u_2} \right) + \frac{\partial}{\partial u_3} \left(\frac{1}{H_3} \frac{\partial H_2}{\partial u_3} \right) \right\} = k_1 ,$$

la quale esprime che la forma differenziale $H_2^2 du_2^2 + H_3^2 du_3^2$ deve avere la curvatura costante $= k_1$. E poichè in questo caso, avendosi $k_2 = k_3$, ogni

direzione sulle superficie $u_1 = \text{cost}$ è principale, potremo cangiare il sistema coordinato ortogonale (u_2, u_3) così da ridurre la forma

$$H_2^2 du_2^2 + H_3^2 du_3^2$$

alla forma tipica del quadrato dell'elemento lineare della sfera o della pseudosfera, secondo che $k_1 > 0$ o $k_1 < 0$. Ponendo nel primo caso $k_1 = a^2$, nel secondo $k_1 = -a^2$, ed essendo $H_1 = 1$, il ds^2 dello spazio potrà ridursi all'una o all'altra delle due forme

$$ds^2 = du_1^2 + du_2^2 + \text{sen}^2(au_2)\, du_3^2$$
$$ds^2 = du_1^2 + du_2^2 + e^{2au_2} du_3^2 .$$

Come risultato finale dei nostri calcoli abbiamo dunque la proposizione seguente:

Esistono, oltre gli spazî a curvatura costante, tre soli tipi di spazî normali a tre dimensioni colle curvature principali costanti, e questi sono definiti dalle tre rispettive espressioni pel ds^2

(I) $$ds^2 = du_1^2 + e^{2au_1} du_2^2 + e^{2bu_1} du_3^2$$

(II) $$ds^2 = du_1^2 + du_2^2 + \text{sen}^2(au_2)\, du_3^2$$

(III) $$ds^2 = du_1^2 + du_2^2 + e^{2au_2} du_3^2 ,$$

con a, b *costanti diseguali, non nulle. Le curvature principali* k_1, k_2, k_3 *hanno ordinatamente i valori*

$k_1 = -ab$, $k_2 = -b^2$, $k_3 = -a^2$ nel caso (I)
$k_1 = a^2$, $k_2 = k_3 = 0$ » (II)
$k_1 = -a^2$, $k_2 = k_3 = 0$ » (III).

Queste forme del ds^2 sono ben note, dalle mie ricerche citate al n. 1, come appartenenti a spazî con un gruppo continuo e transitivo di movimenti. Questo è un G_3 nel caso (I). ed è invece un G_4 sistatico nei casi (II) e (III).

Vulcanologia. — *L'osservatorio vesuviano.* Nota del Socio C. Viola.

Il faudrait qu'il se formât dans Naples une société vesuvienne, un observatoire du Vésuve, un journal du Vésuve, comme il y a déjà des bibliothèques et des collections vesuviennes; così scriveva Menard de la Groye nel 1815 (1), e così si potrebbe ripetere anche oggi, come pure si scriveva cinque, dieci e più anni fa. La nostra Accademia si è occupata di questo argomento (2) — e non è da meravigliarsene — pronta sempre in qualsiasi questione che interessi la scienza e la reputazione del nostro paese.

Ma per quanto concerne il risultato ottenuto, ci troviamo ancora sempre al principio. Il programma dei lavori che si dovrebbero compiere in un istituto vesuviano, è stato formulato e ripetuto più volte, ed ha mutato successivamente col progresso della scienza (3). Dapprima Monticelli e Covelli (4) precisarono il cómpito di un tale istituto; poi Leopoldo Pilla (5) col chimico Cassola intraprese osservazioni e sperimenti sul Vesuvio, studiandone il dinamismo e la natura dei prodotti; anche Alessandro de Humboldt e Arago scrissero sullo stesso tema. Le mosse di così eminenti cultori, l'iniziativa dell'Accademia delle scienze di Napoli, la presenza in Napoli dell'illustre fisico Macedonio Melloni parmense, ove fu accolto con grandi onori, destarono l'interesse generale per gli studî metereologici. Così sorse e si concretò l'idea di un osservatorio del Vesuvio, e il governo di allora incaricò il Melloni stesso di preparare un progetto e il fabbisogno per un tale osservatorio metereologico.

Scelta la località a 613 m. sul mare (Monte Canteroni o Collina del Salvatore), protetta dal vallone della Vetrana, dal fosso Sciariglio e fosso Grande, la costruzione fu incominciata nel 1841 e ultimata nel 1847; ma l'osservatorio fu inaugurato già nel 1845, epoca del VII Congresso dei naturalisti italiani.

(1) Menard de la Groye, *Observations avec reflexions sur l'état et les phénomènes du Vésuve pendant une partie des années 1813 et 1814.* Paris 1815.

(2) Carlo De Stefani, *Sull'opportunità di un completo istituto vesuviano.* R. Accademia dei Lincei, Rendiconti, vol. II, pag. 90 (1910).

(3) G. Spezia, *L'osservatorio vesuviano.* Torino.

(4) Monticelli e Covelli, *Storia dei fenomeni del Vesuvio avvenuti negli anni 1821 e 1822 e parte del 1823, con osservazioni e sperimenti.* Napoli 1823.

(5) Leopoldo Pilla, Bollettino geologico del Vesuvio e dei campi Flegrei, Napoli 1833-'34-'39.

La spesa dell'osservatorio fu di L. 500,000, ed altrettanto si spese per la bella strada rotabile; somma vistosa anche per i tempi nostri.

La vita dell'osservatorio vesuviano, benchè fornito di istrumenti che il Melloni commise e acquistò a Parigi nel 1847 (1), non fu sempre prospera, perchè difficoltà di vario genere ne incepparono lo sviluppo. In seguito ai moti politici del 1848, l'osservatorio fu chiuso; e il Melloni, destituito, si ritirò a Portici ove morì nel 1854.

Calmatisi gli animi e mutati i tempi, seguì nel 1856 Luigi Palmieri, uomo d'ingegno e di dottrina, nonchè di entusiasmo per la scienza, e fu veramente il primo direttore dell'osservatorio vesuviano; a lui si devono osservazioni sperimentali importantissime per quei tempi, quando di scienza vulcanologica non si parlava nemmeno. Egli ricercò con amore la storia del Vesuvio e ne pubblicò gli annali, dapprima a sue spese, descrivendone la cronaca anno per anno. Il primo volume uscì nel 1859; l'ultimo, nel 1874. Vi si leggono osservazioni sull'elettricità atmosferica prima e dopo le eruzioni; determinazioni sul magnetismo, sull'ozono atmosferico, sulla temperatura delle lave, ecc. ecc.

Il Palmieri fu fisico, sismologo, chimico discreto, e sapeva sceglieršiegliersi collaboratori quali Raffaele Cappa, Giuseppe Giordano, Guglielmo Guiscardi e altri. Nel 1860 l'osservatorio perdette la sua autonomia, essendo stato aggregato alla cattedra di fisica terrestre dell'Università di Napoli, con Palmieri titolare; ma non cessò, per esso e per questo fatto, il periodo glorioso della sua storia, perchè il Palmieri lavorò sempre, non dico fino alla sua morte avvenuta nel 1896, ma fino a quando le forze non gli vennero meno.

Col confronto tra lo stato attuale dell'osservatorio vesuviano, passato ai vulcanologi e petrografi, e lo stato in cui prosperava l'osservatorio nel tempo del Palmieri, professore di fisica terrestre, alcuni potrebbero forse trarre di leggèri la conclusione che solo un fisico sarebbe ora additato per rialzarne le sorti.

Ma i fatti da cui si trae questo ragionamento, non sono esatti. La vulcanologia e la petrografia non esistevano quasi, ma si andavano costituendo sulla base di scienze ausiliari, e da scienze d'osservazione divennero scienze sperimentali; i pochi mezzi allora bastavano, e le esigenze non erano grandi. Infine a tutti è noto che l'osservatorio prosperò non per merito esclusivo del Palmieri, ma ancora per cooperazione intensa di quell'illustre mineralogista che si chiamava Arcangelo Scacchi, al quale si deve quasi tutta la conoscenza dei minerali vesuviani, come lo dimostra la ricca collezione del Museo napoletano.

La nostra Accademia ricorda, anzi, molto bene Arcangelo Scacchi e il ricco contributo che questo accademico illustre, ha portato non solo alla mi-

(1) Ved. Atti Accademia reale di Napoli, 1854.

neralogia del Vesuvio, ma eziandio alla mineralogia in generale e alla cristallografia in ispece; e perciò inefficace si apporrebbe la mia povera parola, ove volessi di più dire in favore del mineralogista napoletano per dimostrare come egli con Palmieri potesse aver recato quel grandioso vantaggio al Vesuvio e al suo osservatorio, che la storia ci ha conservato.

La decadenza dell'osservatorio incomincia con l'anno 1896: e se sotto gli auspicii di questa nostra Accademia l'osservatorio vesuviano riprendesse vita, gli anni di deperimento trascorsi sarebbero nulla, e la scienza potrebbe con gratitudine salutare una nuova êra.

L'osservatorio vesuviano andò declinando, dopo la morte del Palmieri, per varie ragioni, dovute un po' alle cose e un po' alle persone, non meno che ai tempi e al progresso stesso delle scienze in rapporto con i mezzi disponibili.

Il convincimento di molti cultori fu ed è che l'osservatorio vesuviano (creato nuovamente autonomo con decreto Nasi del 1902) non può recare alcun vantaggio alla scienza, senza un riordinamento radicale e mezzi cospicui: si osservò, con ragione, che gli studî sul Vesuvio devono abbracciare un vastissimo campo (fisico, chimico, chimico-fisico, geologico, petrografico, mineralogico e vulcanologico propriamente detto), e che, a tal fine, più cultori dovrebbero collaborarvi (1).

Quando, pochi anni fa, i varî cultori di scienze sperimentali e di osservazione propugnarono la trasformazione dell'osservatorio vesuviano secondo questo convincimento, i tempi, sembra, non erano abbastanza maturi per un progetto definitivo; e se le discussioni non rimasero invero lettera morta, non trovarono tuttavia subito il terreno propizio. Il personale dell'osservatorio rimase quello fissato con decreto 1902, che assegnava un direttore, un aiuto e la misera dotazione di L. 5000, appena sufficiente per i servigî più urgenti; due concorsi per direttore dell'osservatorio andarono deserti, forse per mancanza di cattedre universitarie di vulcanologia, e tutto rimase provvisorio. Che cosa dovevasi attendere da questo stato di cose? Continuare sulle orme del Palmieri? La vulcanologia era intanto divenuta scienza a sè; la petrografia suo ausilio più essenziale; i tempi erano mutati e con essi le esigenze.

Italiani e stranieri accorsero in gran numero alla grandiosa eruzione vesuviana del 1906; nè io vi mancai. Fisici e mineralogisti, petrografi e vulcanologi, tutti osservarono e descrissero, raccolsero dati e fatti di quel memorabile fenomeno; solo il personale dell'osservatorio non pubblicò quasi nulla, come se non vi avesse preso parte, o raccolto così abbondanti fatti di

(1) G. Spezia, C. De Stefani, G. Di Stefano. Ved. Sabatini, *Per le regioni eruttive italiane* ecc., in Rivista d'Italia 1902; id., *Sull'osservatorio vesuviano* (Congresso geologico di Lecco, 1811); G. Mercalli, *L'osservatorio vesuviano*, in Rivista mensile di scienze naturali « Natura », vol. III, an. 1912.

osservazione e di esperienza, che la pubblicazione ne è rimasta ritardata. Gli stranieri, meglio dotati di mezzi e di istrumenti di misura, poterono appropriarsi più elementi ed eseguire più estese esperienze di quello che i nostri vulcanologi. Fu questo per noi vero insegnamento.

Le discussioni iniziate e proseguite in Italia trovarono un terreno più preparato nel congresso geologico internazionale tenutosi in Stoccolma nel 1910, ove il signor dottore Friedländer espose un progetto completo per fondare un Istituto vulcanologico internazionale in Napoli alle falde del nostro ameno Vesuvio.

E se il signor dottore Friedländer non raccolse a Stoccolma i mezzi vistosi che domandava, ebbe però un voto di fiducia dai più eminenti geologi ivi convenuti; e con questo appoggio morale proseguì una campagna così insistente presso di noi, che gli italiani ne furono stanchi, e fu un bene. La risoluzione del problema è invero rimandata a epoca più lontana; ma gli italiani geologi, petrografi, mineralogisti, vulcanologi, tutti si sono stretti dippoi in un unico intento che ogni aiuto, ogni sacrificio privato o pubblico sia devoluto a un Istituto vulcanologico italiano completo, che deve sorgere al più presto e fare concorrenza a qualsiasi istituzione vulcanologica straniera, sia per istudiare il Vesuvio, sia per istudiare i fenomeni vulcanici in genere.

L'edificio attuale dell'osservatorio è insufficiente per comprendere laboratorî, biblioteca e musei; esso è anche in deperimento, e i pochi istrumenti vi trovano imperfetta custodia; il personale subalterno è inadeguato per tutti i servigî; il sussidio straordinario di L. 50.000 devesi intendere come prima quota di spese maggiori.

Appena resosi vacante il posto di direttore dell'osservatorio per la morte del compianto G. Mercalli, S. E. il Ministro della pubblica istruzione ne bandì il concorso, poichè era ben compreso che — a parte l'ampliamento, il riordinamento o la trasformazione da darsi all'osservatorio vesuviano — è necessario di provvedere immediatamente al posto di direttore, senza del quale i mali sopra accennati non possono che aggravarsi, e ogni indugio in questa nomina altro non rappresenta che una perdita. Il concorso si chiuse il 31 dicembre 1914; ma la Commissione giudicatrice non venne ancora convocata, in spiacevole contrasto con le sollecitazioni del Ministro e con gli interessi della scienza e del paese.

La Commissione che sarà incaricata di giudicare del concorso discuterà se convenga dare la direzione a un petrografo, un fisico, chimico, mineralogista, geologo o propriamente vulcanologo. E fin da ora si può esser sicuri che la Commissione, con la fiducia delle Facoltà universitarie e del Ministro, farà il suo dovere, e certamente giudicherà conforme agli interessi della scienza e del paese. Le ragioni che possono essere portate a favore di questa o di quella scelta, sono ovvie.

Vi sono scienziati eminenti che opinano dovere il direttore dell'osservatorio vesuviano essere di preferenza un fisico, perchè il fisico, più che non il petrografo, ha pratica delle scienze sperimentali, nelle quali passa, per così dire, la vita.

Codeste obbiezioni sono fondamentali e da prendersi in seria considerazione; ma non reggono al confronto di quanto la mineralogia, petrografia e vulcanologia hanno progredito in quest'ultimo tempo, valendosi appunto del microscopio e della chimica fisica. Non occorre risalire ai lavori di Fouqué, Michel-Lévy, Doelter, Vogt ecc., ma limitarsi e soffermarsi alle recenti esperienze di A. Brun (1), il petrografo ginevrino, sulle eruzioni vesuviane del 1904 e 1906 e di altri vulcani. Proseguire le esperienze del Brun mi pare uno dei còmpiti dell'Istituto vesuviano, la chiave di questo grandioso laboratorio della natura. E, oltre questo, ricorderò l'ultimo importantissimo e completo lavoro del Lacroix (2), l'illustre petrografo e mineralogista francese, lavoro magistrale di vulcanologia eseguito sulle osservazioni ed esperienze durante l'eruzione della Martinica, che guidò il Brun nei recenti studi.

Per quanto concerne la questione finanziaria, non metto dubbio che essa possa ostacolare in alcun modo la soluzione del problema, poichè si tratta del decoro non solo di Napoli, ma dell'Italia. Governo, enti locali, privati cittadini, tutti concorrino al conseguimento dell'opera; le nostre maggiori Accademie scientifiche intervengano col loro appoggio morale; l'Istituto vesuviano deve essere completo, sede di lavoro per noi e per gli scienziati di ogni nazione che visitassero il Vesuvio a scopo di studio. Ma intanto, in attesa che la nazione sia sciolta da preoccupazioni di gran lunga maggiori, essendo la nostra esistenza tutt'uno con le nostre aspirazioni, si accordi all'osservatorio vesuviano un *modus vivendi* che possa farlo funzionare decorosamente.

Chimica fisiologica. — *Ricerche sul tessuto nervoso.* Nota I: *Proprietà chimiche e chimico-fisiche del succo nervoso*, del Corrispondente F. Bottazzi e di A. Craifaleanu.

Dagli organi nervosi non era stato finora, che noi si sappia, ottenuto un succo che potesse considerarsi come analogo per es. al succo muscolare spremuto al torchio idraulico. Brunacci e Tumiati (3), però, hanno applicato con successo agli organi nervosi centrali il metodo della cottura in tubi chiusi, ottenendo un liquido sul quale hanno fatto determinazioni crioscopiche e di

(1) Albert Brun, *Quelques recherches sur le volcanisme* (*Vésuve*), *1904-1906*; id., *Recherches sur l'exhalaison volcanique*, Genève-Paris 1911.

(2) A. Lacroix, *La montagne Pelée et ses éruptions*. Paris 1904.

(3) B. Brunacci e C. Tumiati, *Su la concentrazione molecolare di alcune parti del nevrasse* (*cervello, cervelletto, midollo spinale*) Arch. di fisiol., XI, pag. 67 (1912). In una nota alla fine del lavoro (pag. 80), gli autori esprimono il proponimento di servirsi del torchio idraulico; ma fino ad ora non pare che l'abbiano mandato ad effetto.

conduttività elettrica. Prima di loro, Sabbatani (1) e Roncoroni (2) avevano osservato, il primo che il cervello di cane presenta un valore di $\Delta = 0°,65$ C, il secondo che la pressione osmotica delle varie parti del sistema nervoso corrisponde a quella di soluzioni di 0,160-0,170 gr.-eq. di Na Cl per litro.

Le nostre ricerche sono state fatte sopra cervelli di bue, presi dal macello subito dopo la morte degli animali, e trasportati in laboratorio entro recipienti asciutti circondati di ghiaccio in pezzi. Essi venivano quindi nettati, con ogni cura, delle meningi e asciugati all'esterno con pannolini, per eliminare ogni traccia visibile di sangue. In alcuni casi fu separata la sostanza bianca dalla grigia. Si comprende come non sia molto difficile di raccogliere una notevole massa di sostanza bianca (dai due centri semiovali) affatto priva di sostanza grigia (se si ha cura di eliminare anche i nuclei grigi della base), mentre è impossibile di raccogliere sostanza grigia, in quantità degna di nota, che sia priva di sostanza bianca.

Esperienza I. — Due cervelli di bue insieme coi cervelletti: peso totale della sostanza nervosa pura, gr. 812. La sostanza nervosa è tritata in un grande mortaio di porcellana con gr. 812 di sabbia di quarzo, finchè si ottiene una massa omogenea semi-fluida. A questa si aggiunge sabbia silicea (Kieselguhr), continuando a tritare finchè la massa diviene consistente. La pasta così ottenuta è spremuta al torchio idraulico di Buchner, raggiungendo la pressione massima di 300 atmosfere. Si raccolgono, in tutto, gr. 320 di un liquido torbido, che viene subito centrifugato per un'ora e mezzo in una grande centrifuga capace di fare 4000 giri al minuto. Alla fine della centrifugazione, si trova il liquido separato in due strati: uno superiore rossastro, piuttosto chiaro; l'altro inferiore di color grigio, denso, assai viscoso, che all'esame microscopico si presenta costituito di una finissima emulsione, probabilmente risultante, almeno in massima parte, di mielina minutissimamente frammentata in granuli sospesi in un piccolo volume di succo nervoso. Questa massa di mielina emulsionata è messa da parte, per ricerche di cui ci occuperemo in un'altra Nota. Sul liquido, che vogliamo chiamare *succo nervoso*, e che al microscopio si presenta affatto omogeneo, cioè privo di particelle granulari sospese di qualsiasi specie, facciamo le seguenti determinazioni:

Peso specifico $= 1,025$.
Abbassamento del punto di congelamento $(\Delta) = 0°,682$ C.
Conduttività elettrica a 37° C $(k) = 196 \times 10^{-4}$.
Indice di refrazione a 17°,5 C $(n) = 1,34444$.

(1) L. Sabbatani, *Determination du point de congélation des organes animaux.* Journ. d. physiol. et de path. génér. (1901), pag. 939.

(2) L. Roncoroni, *Pressione osmotica del cervello, midollo spinale, nervi e muscoli di coniglio.* Arch. di fisiol. 5, pag. 308 (1908).

Tempo di deflusso per il viscosimetro di Ostwald a 15° (t) = 5′ 9″ (per l'acqua, t = 3′).
Tensione superficiale (stalagmometro di Traube) a 15° C (σ) = 0,746.
Contenuto in N = gr. 0,766 % (= sostanze proteiche 4,78 %).
Residuo secco: gr. 6,57 %.

Esperienza II. — Sostanza bianca raccolta da tre cervelli di bue gr. 287, tritata con gr. 500 di sabbia di quarzo e gr. 60 di sabbia silicea; la pasta, spremuta a 300 atmosfere, come nell'esperienza precedente.

Sul succo (di sostanza bianca), centrifugato, si fanno le seguenti determinazioni:

Peso specifico = 1,032.
Indice di refrazione a 17°,5 C (n) = 1,34263.
Abbassamento del punto di congelamento (Δ) = 0°,761 C.
Conduttività elettrica a 37° C (k) = 187×10^{-4}.
Tempo di deflusso per lo stesso viscosimetro (t) = 3′ 56″.
Tensione superficiale (σ) = 0,740.
Residuo secco = gr. 6,60 %.
Azoto = gr. 0,525 % = gr. 3,28 % sostanze proteiche.

Temperature di coagulazione:

a) a 44-47° C intorbidamento e poi coagulazione;
b) » 58° » nuova coagulazione;
c) » 73° » » » »

(Il liquido era lasciato raffreddare e poi filtrato dopo ciascuna coagulazione).

Esperienza III. — Quattro cervelli di bue. Si separa la sostanza bianca dalla grigia; l'una e l'altra sono trattate come negli esperimenti precedenti.

A) Sostanza bianca	gr. 355	*B*) Sostanza grigia	gr. 525
+ sabbia di quarzo	» 355	+ sabbia di quarzo	» 625
+ sabbia silicea	» 91	+ sabbia silicea	» 160

I due succhi, ottenuti a 300 atmosfere, sono centrifugati.

Determinazioni fatte	Succo di sost. bianca	Succo di sost. grigia
Peso specifico a 15° C	1,025	1,023
Indice di refrazione a 17°,5 C (n)	1,34343	1,34335
Abbassamento del punto di congelamento (Δ)	0,698° C	0,640° C
Conduttività elettrica a 37° C (k)	194×10^{-4}	172×10^{-4}
Tempo di deflusso a 15° C (per l'acqua, t = 3′)	3′ 53″	4′ 16″

Determinazioni fatte	Succo di sost. bianca	Succo di sost. grigia
Tensione superficiale a 15° C (per l'acqua, $\sigma = 1$)	0,739	0,766
Concentrazione degli $H^{\cdot}$	$5,78 \times 10^{-7}$	$6,53 \times 10^{-7}$
Residuo secco (disseccamento a 110° C) in gr. %	5,95	6,03
Contenuto in N % in gr.	0,623	0,651
Contenuto in sost. proteiche in gr. % (calcolato)	3,89	4,02

Esperienza IV. — Quattro cervelli di bue, dei quali viene separata la sostanza bianca dalla grigia, e queste trattate come nell'esperienza precedente.

A) Sostanza bianca gr. 391 + sabbia di quarzo » 391 + sabbia silicea » 105

B) Sostanza grigia gr. 500 + sabbia di quarzo » 500 + sabbia silicea » 130.

I due succhi, di sostanza bianca e di sostanza grigia, ottenuti alla pressione di 300 atmosfere, sono centrifugati. Separata l'emulsione di mielina, sui liquidi chiari soprastanti si fanno le seguenti determinazioni:

Determinazioni fatte	Succo di sost. bianca	Succo di sost. grigia
Peso specifico a 15° C	1,024	1,024
Indice di rifrazione a 17°,5 C (n)	1,34226	1,34350
Abbassamento del punto di congelamento (Δ) .	0,764° C	0,660° C
Conduttività elettrica a 37° C (k)	192×10^{-4}	176×10^{-4}
Tempo di deflusso a 15° C (per l'acqua, $t = 3'$)	4'48''	4'12''
Tensione superficiale a 15° C (per l'acqua, $\sigma = 1$)	0,762	0,743
Concentrazione degli $H^{\cdot}$ ($C_{H\cdot}$)	$12,5 \times 10^{-7}$	$8,65 \times 10^{-7}$
Residuo secco (disseccamento a 110° C) in gr. %	5,92	6,19
Contenuto in N % in gr.	0,658	0,686
Contenuto in sost. proteiche in gr. % (calcolato)	4,11	4,28
Contenuto in P in gr. %	0,080	0,084

Temperature di coagulazione del succo di sostanza bianca:

a) 43-47° C intorbidamento e coagulazione
b) 56,5-62° C » »
c) 72°,5 C coagulazione

(Il liquido era lasciato raffreddare, e quindi filtrato dopo ciascuna coagulazione).

Nella seguente tabella I abbiamo raccolto insieme i dati numerici ottenuti nei quattro esperimenti, e nella tabella II le medie dei medesimi.

Tabella I.

Numero d'ordine degli esperimenti	Succo di	Indice di refrazione a 17° 5C (n)	Conduttività elettrica ($K_{37°C}$)	Δ °C	Tempo di deflusso ($t_{15°C}$)	Tensione superficiale ($\sigma_{15°C}$)	Residuo secco gr. %	N gr %	Sostanze proteiche gr. %	Peso specifico	P gr %	Temperature di coagulazione	Concentrazione degli H^+ (C_H)
I.	Cervello intero	1,34444	196×10^{-4}	0,682	5′ 9″	0,746	6,57	0,766	4,78	1,025	—	—	—
II.	Sostanza bianca	1,34263	187×10^{-4}	0,761	3′ 56″	0,740	6,60	0,525	3,28	1,032	–	*a*) 44 - 47°C *b*) 58° *c*) 73°	—
III.	Sostanza bianca	1,34343	194×10^{-4}	0,698	3′ 53″	0,739	6,95	0,623	3,89	1,025	—	—	$5,78 \times 10^{-7}$
	Sostanza grigia	1,34335	172×10^{-4}	0,640	4′ 16″	0,766	6,63	0,65[illegible]	4,0[illegible]	1,023	—	—	$6,53 \times 10^{-7}$
IV.	Sostanza bianca	1,34226	192×10^{-4}	0,764	4′ 18″	0,762	6,32	0,658	4,11	1,024	0,080	*a*) 43 - 47°C *b*) 56,5 - 62° *c*) 72°,5	$12,5 \times 10^{-7}$
	Sostanza grigia	1,34350	176×10^{-4}	0,660	4′ 12″	0,743	6,19	0,686	4,28	1,021	0,084	—	$8,65 \times 10^{-7}$

TABELLA II.

Succo di	Indice di refrazione a 17°,5C (n)	Conduttività elettrica (K 37°C)	Δ °C	Tempo di deflusso (t 15°C)	Tensione superficiale (σ 15°C)	Residuo secco gr. %	N gr. %	Sostanze proteiche gr. %	Peso specifico	P gr. %	Temperature di coagulazione	Concentrazione degli $H^{\bullet}$ ($C_H{}^{\bullet}$)
Cervello intero	1,34444	196×10^{-4}	0,682	5′ 9″	0,746	6,57	0,766	4,78	1,025	—	—	—
Sostanza bianca	1,34277	191×10^{-4}	0,74	3′ 9″	0,747	6,16	0,602	3,76	1,027	0,080	*a*) 43 - 47° *b*) 56 - 62° *c*) 72,5 - 73°	$9,14 \times 10^{-7}$
Sostanza grigia	1,34342	174×10^{-4}	0,65	4′14″	0,754	6,11	0,669	4,15	1,023	0,084	—	$7,59 \times 10^{-7}$

Dai valori registrati nelle due tabelle risulta:

1°) che il succo di sostanza grigia ha un indice di refrazione, un tempo di deflusso per il capillare di un viscosimetro, una tensione superficiale, un contenuto in azoto e in fosforo, maggiori di quelli del succo di sostanza bianca;

2°) che il succo di sostanza grigia ha una conduttività elettrica, un abbassamento del punto di congelamento, un residuo secco, un peso specifico, una concentrazione degl' idrogenioni, minori di quelli del succo di sostanza bianca;

3°) che il succo di sostanza grigia, per quanto riguarda la conduttività elettrica (non ostante il suo maggior contenuto in sostanze proteiche), l'abbassamento del punto di congelamento e la concentrazione degl' idrogenioni, somiglia al siero del sangue più del succo di sostanza bianca (probabilmente, almeno in parte, perchè la sostanza grigia contiene più sangue che non la bianca);

4°) che per quanto riguarda il residuo secco, il contenuto in fosforo e la tensione superficiale, non esistono differenze degne di nota fra i due succhi;

5°) che l'indice di refrazione e il tempo di deflusso del succo di sostanza grigia sono maggiori di quelli del succo di sostanza bianca, probabilmente a causa del maggior contenuto in sostanze proteiche.

Chimica. — *L'acido grafitico*. Memoria del Corrisp. L. Balbiano.

Storia della Chimica. — *La teoria atomica e Sebastiano Basso*. Memoria del Corrisp. I. Guareschi.

Questo due lavori saranno pubblicati nei volumi delle *Memorie*.

Matematica. — *Sull'integrazione delle trasformazioni*. Nota del dott. Giulio Andreoli, presentata dal Socio V. Volterra.

In questa breve Nota mi permetto di svolgere alcune considerazioni sull'estensione del concetto di integrazione delle sostituzioni, dato dal professor Volterra (1), e sulle sue applicazioni.

1. Cominciamo dal passare dall' integrazione delle sostituzioni a quella delle trasformazioni.

Siano

$$(1)\qquad \begin{cases} x_1' = \varphi_1(x_1 \dots x_n, a_1 \dots a_\nu) \\ \dots\dots\dots\dots\dots \\ x_n' = \varphi_n(x_1 \dots x_n, a_1 \dots a_\nu) \end{cases}$$

(1) *Leçons sur les fonctions de lignes*, pag. 36 e seg.; *Sulla teoria delle equazioni differenziali lineari* (Rend Circ. Mat. Pal., tomo II, 1888); *Sui fondamenti della teoria delle equazioni differenziali lineari* (Mem. Soc. It. Sc., serie 3ª, tomi VI e XII).

le formole che definiscono un certo gruppo del Lie; supporremo che l'inversa d'ogni trasformazione del gruppo appartenga ancora al gruppo, e, almeno per ora, che il gruppo stesso sia finito.

Se nel campo (a) di esistenza del gruppo le φ risultassero polidrome, supporremo fatti gli opportuni tagli per ripristinare la monodromia.

Le a sieno scelte in modo che, per $a_1 = a_2 = \cdots = a_\nu = 0$, le funzioni φ si annullino identicamente, si abbia cioè la trasformazione degenere $x'_r = 0$; ed infine $\alpha_1, \ldots \alpha_\nu$ siano i parametri della sostituzione identica. Indicheremo la prima col simbolo O, la seconda col simbolo I.

Rappresenteremo inoltre la trasformazione (1) col simbolo T o con il gruppo di lettere $(a_1 \ldots a_\nu)$: chiameremo queste la « *matrice* » della trasformazione. Potrà talvolta accadere che le a_ν si spezzino in r sistemi: le prime sole compaiano nella φ_1; le a del secondo sistema compaiano sole nella φ_2, e così via. Tale è il caso delle sostituzioni lineari.

Per prodotto di due matrici $(a_1 \ldots a_\nu)$, $(b_1 \ldots b_\nu)$, intenderemo la matrice $G \equiv (c_1 \ldots c_\nu)$, corrispondente al prodotto delle due trasformazioni; come somma di due matrici A, B, intenderemo la matrice

$$G \equiv (a_1 + b_1, a_2 + b_2, \ldots, a_\nu + b_\nu) \equiv A + B.$$

Supponiamo ora che le a sieno tutte funzioni d'una variabile z; la matrice A sarà funzione di z:

$$A = A(z).$$

Conveniamo ancora di indicare con mA la matrice

$$C \equiv (ma_1, ma_2, \ldots ma_\nu).$$

2. Consideriamo ora le due matrici

$$\lim_{h=0} \left\{ \frac{1}{h} \left(A(z+h) \cdot A(z)^{-1} - I \right) \right\} \quad ; \quad \lim_{h=} \left\{ \frac{1}{h} \left(A(z)^{-1} A(z+h) - I \right) \right\}.$$

Esse esistono effettivamente, poichè sono rispettivamente eguali a

$$\left[\lim_{h=0} \left\{ \frac{1}{h} \left(A(z+h) - A(z) \right) \right\} \right] A(z)^{-1} \; ; \; A(z^{-1}) \left[\lim_{h=0} \left\{ \frac{1}{h} \left(A(z+h) - A(z) \right) \right\} \right];$$

ed essendo

$$\lim_{h=0} \frac{1}{h} \left(A(z+h) - A(z) \right),$$

per le definizioni date, null'altro che

$$A' \equiv \left(a'_1(z), a'_2(z), \ldots a'_\nu(z) \right),$$

esisteranno i limiti suddetti: li chiameremo, rispettivamente, derivata a sinistra e derivata a destra della matrice A, segnando

$$\frac{d}{dz} A(z) \quad : \quad A(z) \frac{d}{dz} .$$

In modo perfettamente analogo si può definire l'integrale d'una trasformazione. Procedendo nel solito modo, si divida l'intervallo (a, b) in n parti $h_1, h_2, h_3, \dots h_n$; sieno $\zeta_1, \zeta_2, \zeta_3, \dots, \zeta_n$, punti interni ad esse; formiamo i due prodotti

$$\big(I + h_1 A(\zeta_1)\big)\big(I + h_2 \quad A(\zeta_2) \quad \big)\big(I + h_3 \quad A(\zeta_3) \quad \big) \dots\dots$$

$$\big(I + h_n A(\zeta_n)\big)\big(I + h_{n-1} A(\zeta_{n-1})\big)\big(I + h_{n-2} A(\zeta_{n-2})\big) \dots\dots$$

Se, scegliendo in un modo qualunque gli intervalli h, purchè tendenti a zero al crescere di n, i due limiti di quei prodotti esistono, noi diremo d'aver formato gli integrali a destra, ed a sinistra.

Come nell'integrazione delle sostituzioni, anche qui si può estendere la maggior parte dei teoremi dell'ordinario calcolo integrale. Così, ad esempio, diciamo che una trasformazione (o una matrice) A differisce da una trasformazione (o matrice) B per meno di ε, se

$$|a_1 - b_1| < \varepsilon, \dots, |a_\nu - b_\nu| < \varepsilon .$$

Avremo che, nel campo in cui le formole di trasformazioni (1) sono definite da funzioni φ sviluppabili in serie di Taylor, scelto un valore ε piccolo ad arbitrio, ed un numero ϱ, anche esso piccolo ad arbitrio, si potrà trovare un numero σ, tendente a zero con ε e ϱ, tale che, per

$$\begin{aligned} |x_1 - \xi_1| < \varrho, \dots\dots, |x_n - \xi_n| < \varrho \\ |a_1 \quad b_1| < \varrho, \dots\dots, \quad a_\nu - b_\nu| < \varepsilon, \end{aligned}$$

sia anche

$$|x_1' - \xi_1''| < \sigma, \dots, |x_n' - \xi_n''| < \sigma,$$

ove

$$x_n' = \varphi_r(x_1 \dots x_n, a_1 \dots a_\nu) \quad ; \quad \xi_r'' = \varphi_r(\xi_1 \dots \xi_n, b_1 \dots b_\nu) ;$$

sarà allora facile esprimere le condizioni di integrabilità d'una trasformazione, servendosi della oscillazione della trasformazione stessa.

3. Un'immediata applicazione si riscontra nella teoria di certe equazioni differenziali; le potremo sempre supporre del primo ordine, senza ledere la generalità.

Sia assegnato un sistema d'equazioni differenziali:

$$\begin{aligned} y_1' &= f_1(y_1 \dots y_n, x) \\ &\dots\dots\dots \\ y_n' &= f_n(y_1 \dots y_n, x) \end{aligned} \tag{2}$$

Noi potremo scriverle sotto la forma

$$\left\{\begin{array}{l} y_1(x+dx) = y_1(x) + dx\, f_1 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ y_n(x+dx) = y_n(x) + dx\, f_n \end{array}\right.$$

Sotto tale aspetto, l'equazione differenziale appare come una trasformazione che, operando sugli n valori $y_1, \dots y_n$, ci dà i valori $y_1(x+dx), \dots$

Se dunque le espressioni

$$y_r + dx\, f_r$$

sono tali da considerarsi come trasformazioni infinitesime d'un certo gruppo operante sulle variabili $y_1, \dots y_n$, vediamo proprio che ci troviamo nelle condizioni da noi date per la definizione di integrale: *Occorre perciò che esista un certo gruppo di trasformazioni del tipo* (1), *tale che la trasformazione*

$$y_1' = y_1 + dx\, f_1, \dots, y_n' = y_n + dx\, f_n$$

possa considerarsi eguale alla trasformazione definita dalla matrice

$$\mathrm{I} + dx\, \mathrm{A}(x).$$

In tal caso, l'integrazione della trasformazione ci condurrà alla conoscenza degli integrali della (2).

Si può indi passare all'integrazione delle trasformazioni nel campo dei valori complessi della variabile $z = x + iy$: ed allora si vede che i valori che assumono n integrali della (2), dopo un giro attorno a qualche punto singolare, sono precisamente legati ai valori iniziali da relazioni del tipo (1), ove alle costanti si assegnino convenienti valori.

A tali equazioni, seguendo il metodo usato dal prof. Volterra nei suoi lavori, si potranno estendere, generalizzandoli, i resultati noti sulle equazioni differenziali lineari (che formano un caso particolare di questa classe).

4. Lo stesso concetto d'integrazione si può applicare anche ad altri casi, in cui non sono soddisfatte le condizioni gruppali ora accennate: esso permette di ricavare da integrali di equazioni differenziali del primo ordine e con una funzione incognita, gli integrali di sistemi d'equazioni differenziali; e ci permette anche la trasformazione di equazioni integro-differenziali in equazioni integrali.

Per dare un esempio, consideriamo l'equazione differenziale-funzionale

$$\varphi'(x) = \varphi(\alpha x) \qquad (|\alpha| \leq 1)$$

Sia ω il valore che la φ assume per $x = 0$. Con lo sviluppo in serie, è facile vedere che essa ammette una sola soluzione che ammetta uno sviluppo di Laurent nell'intorno di $x = 0$; ed in tal caso, anzi, lo sviluppo

di Laurent si riduce a quello di Taylor. Quindi, una soluzione della detta equazione, se non ammette uno spazio lacunare comprendente lo zero e l'∞, rappresenta una funzione olomorfa: e precisamente

$$\varphi(x) = \omega \cdot \sum_0^\infty \frac{\alpha^{\frac{n(n-1)}{2}} \cdot x^n}{n!} = \omega \cdot g(x),$$

ove ω è il valore $\varphi(0)$.

Ora, a questo stesso risultato si sarebbe giunti con l'integrazione dell'operazione $\Omega\varphi(x) = \varphi(\alpha x)$. La data equazione si può infatti scrivere:

$$\varphi'(x) = \Omega\varphi(x) \quad ; \quad \varphi(x + dx) = \varphi(x) + dx \,.\, \Omega\varphi(x) \,;$$

e se notiamo che la Ω è un'operazione lineare, e quindi distributiva rispetto alla somma, noi avremo successivamente

$$\varphi(x + 2\,dx) = \varphi(x + dx) + dx\,\Omega\varphi(x + dx) =$$
$$= \varphi(x) + 2\,dx\,\Omega\varphi(x) + \Omega\,dx \cdot \Omega^2\varphi(x)\,,$$

e così via.

Ponendo poi $x = 0$ ed integrando l'operazione Ω nell'intervallo $(0\,,x)$, si troverebbe appunto che

$$\varphi(x) = \varphi(0) + \frac{x\varphi(0)}{1!} + \frac{x\Omega(x\omega(0))}{2!} + \frac{x\Omega(x(\Omega(x\omega(0))))}{3!} + \cdots$$

che è proprio la soluzione assegnata.

Se, invece di una sola equazione, si avesse il sistema

$$\varphi_s'(x) = \sum_1^n \alpha_{sr}\,\varphi_r(\alpha x) \qquad (s = 1\,,2\,,\ldots\,x)$$

noi potremo dire che, chiamati ω_r i valori $\varphi_r(0)$, ed imponendo alle φ le stesse condizioni di analiticità, l'integrazione del sistema si riconduce a quella dell'equazione.

Infatti, se indichiamo con $\Omega(x)$ l'operazione che dai valori $\varphi_1(x), \ldots \varphi_n(x)$ ci fa passare ai valori $\sum_1^n \alpha_{1r}\,\varphi_r(\alpha x)$, $\sum_1^n \alpha_{2r}\,\varphi_r(\alpha x)$, ..., si vede facilmente che dai valori $\varphi_r(0)$ passeremo ai valori $\varphi_r(x)$ proprio mediante l'operazione:

$$\mathrm{I} + \frac{x\cdot}{1!} + \frac{x\cdot\Omega(x)}{2!} + \frac{x\cdot\Omega(x)\cdot\Omega^2(x)}{3!} + \cdots,$$

in completa analogia con la formula dianzi scritta.

Se notiamo inoltre che, scelti n gruppi di valori iniziali, linearmente indipendenti,

$$\omega_1', \ldots \omega_n' \;;\; \omega_1'', \ldots \omega_n'' \;;\; \ldots \;\omega_1^{(n)}, \ldots \omega_n^{(n)},$$

un gruppo generico $\omega_1 \dots \omega_n$ di valori iniziali si potrà sempre esprimere mediante combinazioni lineari delle $\omega', \omega'', \dots$; si potrà avere cioè che

$$\omega_r = H\lambda , \qquad (r = 1, 2, \dots n)$$

intendendo con tale notazione di avere applicato alle costanti λ la trasformazione lineare di cui

$$H = \begin{matrix} \omega_1' & \dots\dots & \omega_n' \\ \omega_1'' & \dots\dots & \omega_n'' \end{matrix}$$

è la matrice.

Si deduce quindi, in virtù della formola di soluzione da noi assegnata, che *fra* $n+1$ *soluzioni del sistema dato passa sempre una relazione a coefficienti costanti, lineare.*

In particolare, cerchiamo di determinare le costanti λ in modo che si abbia

$$\frac{\varphi_r(x)}{\varphi_s(x)} = \text{costante}) . \qquad (r, s = 1, \dots n)$$

Poniamo $\varphi_r(x) = k_r\, g(\zeta x)$, ove g è la funzione data poc'anzi. Notiamo che

$$\frac{1}{k_r}\, \varphi'_r(x) = g'(\zeta x) = \frac{dg(\zeta x)}{dx} = \frac{dg(\zeta x)}{d\zeta x} \cdot \zeta = \zeta \cdot g(\zeta x) ;$$

quindi, il sistema dato diventa

$$k_r \cdot \zeta \cdot g(\zeta x) = \left(\sum_1^n a_{rs}\, k_s \right) g(\zeta x) , \qquad (r = 1, \dots n)$$

che, per essere soddisfatto, richiede

$$\begin{cases} (a_{11} - \zeta)\, k_1 + a_{12}\, k_2 \qquad + \dots = 0 \\ a_{21}\, k_1 \qquad + (a_{22} - \zeta)\, k_2 + \dots = 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ a_{n1}\, k_1 \qquad + \dots + (a_{nn} - \zeta)\, k_n = 0 . \end{cases}$$

Ossia si deve avere che il determinante dei coefficienti si annulli; ζ *deve essere radice di* $D(\zeta) = 0$.

Come si vede, ciò presenta una perfetta identità con la teoria dei sistemi differenziali ordinarî a coefficienti costanti: cui del resto si riduce la equazione scritta, per $\alpha = 1$.

In modo perfettamente simile si procederebbe in altri casi.

Matematica. — *Successioni di curve e derivazione per serie.* Nota II di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

Nella Nota precedente (1) stabilimmo una proposizione sulla derivazione per serie che ora vogliamo generalizzare, nel senso di togliere la condizione della convergenza quasi dappertutto della successione delle derivate. Dalla generalizzazione così ottenuta dedurremo alcune conseguenze relative al comportamento, per $n \longrightarrow \infty$, dell'integrale di una funzione dipendente dai valori della x, della $u_n(x)$ e della $u'_n(x)$. Daremo, infine, una nuova dimostrazione del teorema di G. Fubini, già dimostrato nell'ultimo numero della Nota precedente.

1. Stabiliamo la seguente proposizione:

« *Se la successione di funzioni* $u_1(x), u_2(x), \ldots, u_n(x), \ldots$, *date in* (a, b), *converge quasi dappertutto verso una funzione* $u(x)$; *se, inoltre, la lunghezza, supposta finita, della curva* $y = u_n(x)$ *tende a quella, pure finita, di* $y = u(x)$, *allora la successione delle devivate*

$$u'_1(x), u'_2(x, \ldots, u'_n(x), \ldots,$$

considerate solamente là dove esistono, converge in misura verso la derivata $u'(x)$ ».

Ripetendo qui le considerazioni fatte al principio del n. 7 della Nota I, abbiamo che le curve C_n $(n = 0, 1, 2 \ldots)$, ottenute aggiungendo ai punti di $y = u_n(x)$ $(u_0(x) \equiv u(x))$ i segmenti paralleli all'asse delle y che hanno per estremi $(x, u_n(x-0))$ e $(x, u_n(x))$, $(x, u_n(x))$ e $(x, u_n(x+0))$, convergono uniformemente verso la C_0, per $n \longrightarrow \infty$, e le tangenti t_n della C_n convergono in misura verso quelle t_0 della C_0, e ciò secondo la corrispondenza fissata dalla rappresentazione analitica simultanea delle C_n:

$$(1) \qquad x = f_n(s), \quad y = g_n(s), \quad z = h_n(s), \quad (0 \leq s \leq L_0) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots),$$

dove $\overset{L_n}{\underset{L_0}{}} s$ dà la lunghezza dell'arco della C_n che va dal suo primo estremo al punto corrispondente ad s, essendosi indicata con L_n la lunghezza di tutta la curva C_n.

Scelti ad arbitrio due numeri positivi σ ed ε, indichiamo con E_ε un insieme chiuso di punti di $(0, L_0)$, di misura $> L_0 - \varepsilon$, sul quale la tan-

(1) Questi Rendiconti, gennaio 1916.

gente alla C_0 esista e varii con continuità, facendo con la direzione positiva dell'asse delle x un angolo sempre minore, in modulo, di $\frac{\pi}{2}$.

Ai punti di E_ε corrispondono, sulla C_0, dei punti che formano un insieme di misura (contata sulla curva stessa) uguale a $m(E_\varepsilon)$ e che si proiettano ortogonalmente sull'asse delle x in un insieme I_ε di misura $> (b-a) - \varepsilon$. L'insieme I_ε è chiuso e su esso la $u'(x)$ varia con continuità ed è perciò uniformemente continua; possiamo dunque fissare un $\delta > 0$ tale che sia $|u'(x) - u'(x_1)| < \sigma$ per ogni coppia di valori x, x_1, appartenenti a I_ε e soddisfacenti alla disuguaglianza $|x - x_1| < \delta$. Indichiamo con σ_1 un numero positivo $< \sigma$ e tale che si abbia $|\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\alpha_1| < \sigma$ tutte le volte che è $|\alpha - \alpha_1| < \sigma_1$ e inoltre $|\alpha| \leq$ del limite superiore dei moduli degli angoli che le tangenti alla C_0 nei punti corrispondenti a E_ε formano con la direzione positiva dell'asse x. Determiniamo poi il primo intero positivo n_1, a partir dal quale sia per ogni n $(n > n_1)$: 1°) $L_n < 2L_0$; 2°) la distanza fra due qualunque punti corrispondenti di C_0 e $C_n < \delta$; 3°) $m(E_{\varepsilon,n}) > m(E_\varepsilon) - \varepsilon$, dove $E_{\varepsilon,n}$ indica il componente di E_ε nei punti del quale la tangente t_n alla C_n esiste e fa. con la corrispondente tangente t_0 di C_0, un angolo $< \sigma_1$. Ai punti di $E_{\varepsilon,n}$ $(n > n_1)$ corrispondono, sulla C_n, dei punti che, proiettati ortogonalmente sul segmento (a, b). dànno un insieme $I_{\varepsilon,n}$ di misura $> (b-a) - 4\varepsilon$; e su tale insieme la derivata $u_n^1(x)$ esiste finita. Indicato con $(I_\varepsilon, I_{\varepsilon,n})$ l'insieme dei punti comuni a I_ε e $I_{\varepsilon,n}$, insieme di misura $> (b-a) - 5\varepsilon$, sia $\bar{x}$ un suo punto qualunque. Al punto $P_n^{(n)}$ di C_n, di coordinate $\bar{x}$ e $u_n(\bar{x})$, corrisponde, secondo la rappresentazione (1), il punto $P^{(n)} \equiv (x^{(n)}, u(x^{(n)}))$ di C. E poichè la distanza fra $P_n^{(n)}$ e $P^{(n)}$ è $< \delta$, si ha $|\bar{x} - x^{(n)}| < \delta$ e quindi $|u'(\bar{x}) - u'(x^{(n)})| < \sigma$. Essendo poi $|u_n'(\bar{x}) - u'(x^{(n)})| < \sigma$, risulta $|u'(\bar{x}) - u_n'(\bar{x})| < 2\sigma$, e questa disuguaglianza è verificata su tutto $(I_\varepsilon, I_{\varepsilon,n})$, di misura $(b-a) - 5\varepsilon$, e per ogni $n > n_1$. Essendo ε arbitrario, indicato con I_n l'insieme di tutti i punti di (a, b) ove essa è verificata per un determinato n, si ha $m(I_n) \longrightarrow (b-a)$ per $n \longrightarrow \infty$. Ciò prova che $u_n'(x)$ converge in misura verso $u'(x)$, su tutto (a, b).

2. Alle ipotesi del teorema del numero precedente aggiungiamo l'assoluta continuità della $u(x)$ e dimostriamo che, se E è un insieme misurabile di (a, b), l'integrale $\int_E |u_n'(x)|\, dx$ tende a zero con la misura di E, e ciò indipendentemente dall'indice n. In modo più preciso, dimostriamo che, *preso un numero positivo ε qualsiasi, è poi sempre possibile di determinarne un altro δ, tale che sia*

$$\int_E |u_n'(x)\, dx < \varepsilon,$$

per ogni insieme misurabile E, *di* (a, b), *di misura* $< \delta$ *e per ogni* n *da* 0 *all'* ∞.

Cominciamo con l'osservare che, avendosi $|u'_n| < \sqrt{1+u'^2_n}$, è

$$\int_E |u'_n|\,dx < \int_E \sqrt{1+u'^2_n}\,dx .$$

Fissato un numero positivo η, determiniamo $\delta_1 > 0$ in modo che, per ogni insieme misurabile E tale che sia $m(E) < \delta_1$, si abbia

$$\int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx < \eta ; \tag{2}$$

questa determinazione è possibile in base ad una proprietà fondamentale degli integrali. Siccome $u'_n(x)$ tende in misura a $u'(x)$, anche $\sqrt{1+u'^2_n}$ tende in misura a $\sqrt{1+u'^2}$ (1); e indicando con I_n l'insieme dei punti di (a, b) su cui non è $|\sqrt{1+u'^2_n} - \sqrt{1+u'^2}| \leq \eta$, si ha, per ogni $n >$ di un certo $\bar{n}$, $m(I_n) < \delta_1$.

Se E è un qualunque insieme misurabile di (a, b), è perciò

$$\int_E \sqrt{1+u'^2_n}\,dx = \int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx + \theta\eta\, m(E) + \theta_1\eta + \int_{E_n} \sqrt{1+u'^2_n}\,dx ,$$

dove è $|\theta| < 1$, $|\theta_1| < 1$, e E_n indica l'insieme comune a E e I_n. Se l'η lo prendiamo $< \dfrac{\varepsilon}{4(b-a+1)}$, abbiamo, per ogni $n > \bar{n}$, e per qualsiasi insieme misurabile E.

$$\int_E \sqrt{1+u'^2_n}\,dx > \int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx - \frac{\varepsilon}{4} . \tag{3}$$

Fissiamo il numero $\bar{n}$ in modo che sia anche, per ogni $n > \bar{n}$, $L_n < L_0 + \dfrac{\varepsilon}{4}$. Avendosi, per l'assoluta continuità della $u(x)$,

$$L_0 = \int_a^b \sqrt{1+u'^2}\,dx \ (2), \quad \text{mentre invece è} \quad \int_a^b \sqrt{1+u'^2_n}\,dx \leq L_n ,$$

(1) È infatti $|\sqrt{1+u'^2_n} - \sqrt{1+u'^2}| < |u'_n - u'|$.

(2) L. Tonelli, *Sulla rettificazione delle curve* (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino, vol. XLVII, 1908); vedi anche *Sulla lunghezza di una curva* (ibid., vol. XLVIII, 1912).

si può allora scrivere, se con C(E) indichiamo il complementare di E,

$$\int_E \sqrt{1+u_n'^2}\,dx + \int_{C(E)} \sqrt{1+u_n'^2}\,dx \leq L_n < L_0 + \frac{\varepsilon}{4} =$$

$$= \int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx + \int_{C(E)} \sqrt{1+u'^2}\,dx + \frac{\varepsilon}{4},$$

ed anche, applicando la (3) a C(E),

$$\int_E \sqrt{1+u_n'^2}\,dx - \frac{\varepsilon}{4} < \int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx + \frac{\varepsilon}{4}.$$

Da questa e dalla disuguaglianza (3) scende

$$\left| \int_E \sqrt{1+u_n'^2}\,dx - \int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx \right| < \frac{\varepsilon}{2}. \tag{4}$$

per tutti gli insiemi misurabili E e per tutti gli $n > \bar{n}$. Tenendo conto di (2), si ha dunque, se è $m(E) < \delta_1$, e per ogni $n > \bar{n}$,

$$\int_E \sqrt{1+u_n'^2}\,dx < \varepsilon \quad , \quad \int_E |u_n'|\,dx < \varepsilon.$$

Se ora si prende $\delta < \delta_1$ e in modo che l'ultima disuguaglianza sia soddisfatta anche per i valori di n da 1 a $\bar{n}$, la proposizione proposta risulta dimostrata.

3. Quanto abbiamo or ora stabilito si può esprimere dicendo che gli integrali delle $u_1'(x), u_2'(x), \ldots, u_n'(x), \ldots$ sono in (a, b) *equiassolutamente continui*; e per un teorema di G. Vitali [1] si può concludere che *nella ipotesi dell'enunciato del n. I, e supponendo la funzione* $u(x)$ *assolutamente continua, si ha, per ogni insieme misurabile* E *di* (a, b) *e per* $n \longrightarrow \infty$,

$$\int_E u_n'\,dx \longrightarrow \int_E u'\,dx \quad , \quad \int_E |u_n'|\,dx \longrightarrow \int_E |u'|\,dx$$

ed anche [*come lo dimostra la disuguaglianza* (4)]

$$\int_E \sqrt{1+u_n'^2}\,dx \longrightarrow \int_E \sqrt{1+u'^2}\,dx.$$

4. Sia $f(x, y, y')$ una funzione delle tre variabili x, y, y', definita e continua in ogni punto del campo

$$[a \leq x \leq b \ , \ m \leq y \leq M \ , \ -\infty < y' < +\infty];$$

[1] G. Vitali, *Sull'integrazione per serie* (Rendic. del Circolo matem. di Palermo, tomo XXIII, 1907).

inoltre, sia tale che, fissato un numero $l > 0$, si abbia, in tutti i punti del nuovo campo $[a \leq x \leq b\ ,\ m \leq y \leq M\ ,\ |y'| \geq l]$, $|f(x, y, y')| < L|y'|$, dove L indica un numero positivo, invariabile. Abbiamo la proposizione:

« *Se la successione di funzioni* $u_1(x), u_2(x), \ldots, u_n(x), \ldots$, *date su* (a, b) *e sempre comprese fra* m *e* M, *converge quasi dappertutto verso la funzione assolutamente continua* $u(x)$, *in modo che la lunghezza, supposta finita, della curva* $y = u_n(x)$ *tenda a quella, pure finita, della* $y = u(x)$, *allora, qualunque sia l'* x *di* (a, b), *è, per* $n \longrightarrow \infty$,

$$\int_a^x f(x, u_n(x)\ ,\ u_n'(x))\, dx \longrightarrow \int_a^x f(x, u(x)\ ,\ u'(x))\, dx,$$

ponendosi $f(x, u_n, u_n') = 0$ *là dove la* u_n' *non esiste finita, e parimenti per la* $f(x, u, u')$; *e la convergenza è uniforme in tutto* (a, b) ».

Indichiamo con $E^{(r)}$ l'insieme dei punti di (a, b) nei quali la $u'(x)$ esiste ed è, in modulo, non superiore al numero intero positivo r. Prendiamo $r > l$. In $E^{(r)}$ la $f(x, u(x), u'(x))$ risulta limitata ed esiste l'integrale $\int_{E^{(r)}} f(x, u(x), u'(x))\, dx$; nel complementare $C(E^{(r)})$, per le ipotesi fatte, è $|f(x, u(x), u'(x))| < L|u'(x)|$, e dalla integrabilità della $|u'(x)|$ scende quella della $f(x, u, u')$ in $C(E^{(r)})$. Questa funzione è così integrabile su tutto (a, b). Altrettanto si dica per la $f(x, u_n(x), u_n'(x))$.

Siccome, per $r \longrightarrow \infty$, è $m(E^{(r)}) \longrightarrow b - a$, possiamo scegliere un r_1 in modo che sia $m(E^{(r_1)}) > (b - a) - \frac{\delta}{2}$, essendo il δ quello stesso della proposizione del n. 2. Poi, per la convergenza in misura della u_n' alla u', fissato ad arbitrio un $\eta > 0$, possiamo determinare un intero n_1 tale che, per ogni $n > n_1$, l'insieme $E_n^{(r_1)}$ dei punti di $E^{(r_1)}$ nei quali la $u_n'(x)$ esiste finita e soddisfa alla $|u_n'(x) - u'(x)| \leq \eta$, abbia una misura $> m(E^{(r_1)} - \frac{\delta}{2}$. Con ciò il complementare $C(E_n^{(r_1)})$ di $E_n^{(r_1)}$ ha una misura $< \delta$, ed abbiamo (n. 2)

$$\left| \int_a^b f(x, u_n, u_n')\, dx - \int_a^b f(x, u, u')\, dx \right| <$$

$$< \int_{E_n^{(r_1)}} |f(x, u_n, u_n') - f(x, u, u')|\, dx + L \int_{C(E_n^{(r_1)})} |u_n'|\, dx + L \int_{C(E_n^{(r_1)})} |u'|\, dx <$$

$$< \int_{E_n^{(r_1)}} |f(x, u_n, u_n') - f(x, u, u')|\, dx + 2L\varepsilon.$$

Siccome la $f(x, y, y')$ è uniformemente continua nel campo limitato $[a \leq x \leq b\ ,\ m < y \leq M\ ,\ |y'| \leq 2r_1]$, possiamo determinare l'η in

modo che sia sempre $|f(x\,,y\,.\,y') - f(x\,,\overline{y}\,,\overline{y}')| < \varepsilon$ tutte le volte che è $|y - \overline{y}| \leq \eta$, $|y' - \overline{y}'| \leq \eta$. Per la convergenza uniforme della $u_n(x)$ verso la $u(x)$, la quale risulta facilmente dalle condizioni poste e da quanto si è detto al principio del n. 1, possiamo allora trovare un $n_2 > n_1$, tale che, per ogni $n > n_2$, sia, su $E_n^{(r_1)}$, $|f(x\,,u_n(x)\,,u_n'(x)) - f(x\,,u(x)\,,u'(x))| < \varepsilon$. Dopo ciò abbiamo, per ogni $n > n_2$,

$$\left| \int_a^b f(x\,,u_n\,,u_n') - \int_b^b f(x\,,u\,,u')\,dx \right| < \varepsilon(b-a) + 2\,\mathrm{L}\,\varepsilon\,,$$

e la medesima disuguaglianza vale anche se, al posto di b, negli estremi superiori degli integrali, poniamo una x qualunque di $(a\,,b)$. Essendo ε arbitrario, la nostra proposizione è stabilita.

Osservazione. — La proposizione ora dimostrata contiene come caso particolare quella del n. 6 della mia Nota *Sugli integrali curvilinei del calcolo delle variazioni* (Nota II) [1] nella quale avevo supposto che tutte le $u_n(x)$, come la $u(x)$, fossero *assolutamente continue* e convergessero uniformemente alla $u(x)$ in modo che le loro lunghezze tendessero a quella finita della $y = u(x)$; inoltre, avevo supposto la $f(x\,,y\,,y')$ tale che la funzione $x' f\left(x\,,y\,.\,\frac{y'}{x'}\right) = \mathrm{F}(x\,.\,y\,,x'\,,y')$ soddisfacesse alle condizioni solite del calcolo delle variazioni e quindi fosse continua, insieme con le sue derivate parziali dei primi tre ordini, nel campo dei valori ammessi per x e y e per tutte le coppie $x'\,,y'$ verificanti l'equazione $x'^2 + y'^2 = 1$. Un esempio semplicissimo, nel quale queste condizioni non sono verificate mentre lo sono quelle del teorema sopra dimostrato, è offerto dalla funzione $f(x\,,y\,,y') = y' \sin y'$. Questo esempio mostra anche come non si possa riguardare la proposizione qui stabilita come un semplice corollario di quella del n. 6 della Nota I.

5. Ritornando al teorema del n. 8 della Nota I, vale a dire al teorema di G. Fubini, vogliamo ora dedurlo dalla proposizione sull'integrazione per serie di B. Levi [2], ma in una maniera assai diversa da quanto ha già fatto il Fubini stesso.

Sia dunque $u(x) = \sum_1^\infty u_n(x)$ una serie, convergente su tutto $(a\,,b)$, di funzioni non decrescenti. Indicato con E l'insieme di misura nulla nei cui punti manca o non è finita almeno una delle derivate $u'\,,u_n'$ $(n = 1\,,2\,,\ldots)$, rinchiudiamolo [nel senso stretto: eccezion fatta, al più, per a e b [3]] in

[1] Questi Rendiconti, 1912, 1° sem.

[2] B. Levi, *Sopra l'integrazione delle serie* (Rendiconti del R. Istituto lombardo, vol. XXXIX, 1906).

[3] Intendiamo, con ciò, che ogni punto di E, distinto da a e b, o è *interno* ad un segmento di Δ, oppure è l'estremo comune di due segmenti contigui di Δ.

un sistema d'intervalli Δ, non sovrapponentisi, e tale che sia $\Sigma\Delta < \varepsilon$, e definiamo, per ogni n da 0 all'∞ (essendo $u_0 \equiv u$), la funzione f_n nel seguente modo: fuori degli intervalli Δ e nelle loro estremità poniamo $f_n = u_n$; nell'interno di un $\Delta \equiv (\alpha, \beta)$ facciamo variare la f_n linearmente, poniamo cioè $f_n(x) = f_n(\alpha) + \dfrac{f_n(\beta) - f_n(\alpha)}{\beta - \alpha}(x - \alpha)$. La $f_n(x)$ risulta continua e non decrescente, ed ha in ogni punto la derivata destra, $D^+ f_n$, finita, coincidente, fuori dei Δ, con u_n'. È evidente l'esistenza della $D^+ f_n$ finita in ogni punto interno ad un Δ o coincidente col primo estremo di uno di questi intervalli. Se x non è un tal punto ma, per $h > 0$ e conveniente, non esiste nessun Δ nell'intervallo $(x, x + h)$, l'esistenza della $D^+ f_n$ e l'uguaglianza $D^+ f_n = u_n'$ sono pure evidenti. Supponiamo, infine, che x non sia interno a nessun Δ nè coincidente col primo estremo di qualche Δ, e che esistano alla sua destra infiniti di questi intervalli, prossimi ad esso quanto si vuole. Il rapporto incrementale $\dfrac{f_n(x + h) - f_n(x)}{h}$, per $h > 0$, è $= \dfrac{u_n(x + h) - u_n(x)}{h}$, se $x + h$ non è interno a nessun Δ; e nel caso opposto è compreso fra $\dfrac{u_n(\alpha) - u_n(x)}{\alpha - x}$ e $\dfrac{u_n(\beta) - u_n(x)}{\beta - x}$, essendo (α, β) il Δ in cui cade $x + h$. Si ha dunque $\lim\limits_{h \to +0} \dfrac{f_n(x + h) - f_n(x)}{h} = u'(x)$. Da quanto si è già detto risulta poi sempre $D^+ f_n \geq 0$. La serie $\Sigma f_n(x)$, nei punti *non interni* ai Δ coincide con $\Sigma u_n(x)$ e quindi converge verso $f(x)$. Ed essendo, in $\Delta \equiv (\alpha, \beta)$,

$$\sum_1^r f_n(x) = \sum_1^r f_n(\alpha) + \frac{x - \alpha}{\beta - \alpha}\left\{\sum_1^r f_n(\beta) - \sum_1^r f_n(\alpha)\right\},$$

la $\Sigma f_n(x)$ converge dappertutto verso la $f(x)$. Per essere la $D^\times f_n$ sempre finita e la f_n a variazione limitata, è poi $\int_a^x D^+ f_n \, dx = f_n(x) - f_n(a)$, onde

$$\sum \int_a^x D^+ f_n \, dx = f(x) - f(a) = \int_a^x D^+ f \, dx.$$

Per il teorema sull'integrazione per serie del Levi, la $\Sigma D^+ f_n$ è allora convergente quasi dappertutto ed è

$$\sum \int_a^x D^+ f_n \, dx = \int_a^x (\Sigma D^+ f_n) \, dx,$$

onde

$$\int_a^x (\Sigma D^+ f_n) \, dx = \int_a^x D^+ f \, dx;$$

e derivando, $\Sigma D^+ f_n = D^+ f$ quasi dappertutto, ossia quasi dappertutto fuori dei Δ, $\Sigma u_n' = u'$. E il teorema è dimostrato, perchè è $\Sigma\Delta < \varepsilon$, con ε arbitrario.

Chimica. — *Alcuni derivati dell'acido cinnamico: Sintesi dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico e dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.* Nota di R. DE FAZI (1), presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La sintesi degli acidi cinnamici, contenenti gruppi diversi nelle posizioni α e β, è interessante, non soltanto perchè da questi si possono ottenere gli indoni, ma ancora più per i notevoli casi di stereoisomeria che essi presentano (2).

Molti di questi acidi sono conosciuti: Schroeter (3), per azione dello iodoacetato di etile ed ossido di magnesio sull'acetofenone, ha ottenuto l'etere etilico dell'acido β-metil-β-fenil-lattico; e da questo l'acido corrispondente e quindi l'acido β-metil-cinnamico.

Rupe e Busolt (4) ottennero lo stesso acido per azione del bromo acetato di etile sull'acetofenone, in presenza di polvere di zinco.

Questi Autori inoltre, facendo reagire il bromoacetato di etile sul benzofenone, hanno ottenuto l'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, e da questo l'acido corrispondente e poi l'acido β-fenil-cinnamico.

Con reazioni analoghe, più tardi, Rupe, Steiger e Fiedler (5) fecero la sintesi dell'acido α metil-β-fenil-cinnamico e dell'acido α-metil-β-metil-cinnamico.

Io, come ho già descritto in altra Nota (6), per azione dell'α-bromobutirrato di etile sul benzofenone, in presenza di polvere di zinco, ho ottenuto l'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.

Per saponificazione di questo etere sono ora passato all'acido corrispondente. Era interessante, per me, di conoscere l'acido α-etil-β-difenil-lattico perchè volevo confrontarlo con il composto ottenuto per azione della luce sul benzofenone ed acido butirrico. Il punto di fusione diverso ed altre proprietà hanno confermato quanto già esponevo nella mia Nota (7).

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità.

(2) Rupe, Steiger e Fiedler, Ber. *47*, (1), 66 (1914); Stoermer e Voht, Lieb. Ann. *409*, 37 (1915).

(3) Schroeter G., Ber. *37* (1), 1091, (1914); ibidem. *40* (2), 1589, (1907).

(4) Rupe e Busolt, Ber. *40* (4), 4538, (1907).

(5) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

(6) Rend. Acc. Lincei, *24* (2), 150 (1915); Gazz. Chim. It. *45* (2), 143 (1915).

(7) Rend. Acc. Lincei, *24* (1), 942, (1915); Gazz. Chim. It. *45* (1), 6 (1915).

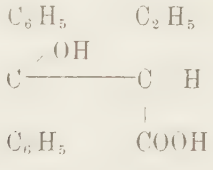
La saponificazione dell'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico, con KOH in alcool metilico, non dà buoni risultati, poichè decompone l'etere e si ottengono soltanto piccole quantità di acido. Perciò, per passare dall'acido α-etil-β-difenil-lattico all'acido α-etil-β-fenil-cinnamico, ho preferito seguire altra via.

Per azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico ho avuto con ottimo rendimento l'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico: e saponificando poi questo con KOH, sono passato all'acido α-etil-β-fenil-cinnamico.

L'anidride fosforica sull'acido α-metil-β-difenil-lattico ha reagito in modo analogo: ho così ottenuto l'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico. E saponificando poi questo etere con KOH sono passato all'acido α-metil-β fenil-cinnamico, identico a quello che Rupe Steiger e Fiedler [1] ebbero per altra via.

Per riduzione poi, con amalgama di sodio, dei due acidi α-etil-β-fenil-cinnamico ed α-metil-β fenil-cinnamico ho ottenuto gli acidi α-etil-β-fenil-idrocinnamico (acido α-etil-β-difenil-propionico) e α-metil-β-fenil-idrocinnamico (acido α-metil-β-difenil-propionico).

Acido α-etil-β-difenil-lattico



L'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico è stato preparato secondo le indicazioni già date in altra mia Nota [2].

Si è prima provato a saponificare questo etere con HCl (peso spec. 1,19), in tubo chiuso, a 150°, poichè Rupe Steiger e Fiedler [3] sono riusciti a saponificare l'etere etilico dell'acido α-metil β-difenil-lattico, in questo modo.

Gr. 10 di etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico e cc. 10 di HCl conc. sono stati messi in un tubo chiuso, a 150°, per 3 ore. Però l'etere si è decomposto e si è riusciti a separare soltanto piccole quantità di acido α-etil-β-fenil-cinnamico. Quindi l'acido cloridrico in queste condizioni decompone in parte l'etere ed in parte lo saponifica, eliminando poi una molecola di acqua per formare l'acido cinnamico.

(1) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.
(2) Acc. Lincei, *24*, (2), 150 (1915); Gazz. Chim. It. *45* (2), 143 (1915).
(3) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

La saponificazione dell'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico con KOH in alcool metilico ha dato non buoni risultati ma migliori.

Con differenti soluzioni di KOH in alcool metilico (5 %, 8 %, 10 %, 12 %) sono state ottenute soltanto piccole quantità di acido.

Il maggiore rendimento si ha nel seguente modo:

Si disciolgono 10 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico in 100 cc. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH. Si fa bollire per 3 ore. La soluzione, dal colore giallo, passa al giallo intenso, poi al colore arancio.

Si raffredda la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl diluito sino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m., fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl diluito Precipita così una sostanza in fiocchi bianchi. Si cristallizza da una mescolanza in parti eguali di alcool e acqua. Si ottengono allora piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 179-180°.

La sostanza si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,1878: CO_2 gr. 0,5196; H_2O gr. 0,1148.

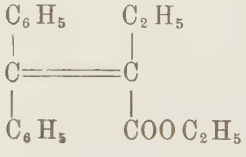
Dnnde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{18}O_3$
C	75,46	75,60
H	6,84	6,60

L'acido α-etil-β-difenil-lattico dà con H_2SO_4 conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. E da questo acido si può ottenere l'α-etil-β-fenil-indone per azione dell'acido solforico, allo stesso modo con cui ho ottnuto questo indone dall'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil lattico.

L'acido α-etil-β-difenil-lattico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo, cloroformio ed etere acetico.

Etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico



Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico in 100 cc. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa 10 gr. di anidride fosforica.

La reazione si fa in un pallone da 300 cc., a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a $CaCl_2$. Già a freddo, la soluzione si colora in giallo verde. Si lascia bollire per 3 ore; la soluzione diviene allora di colore verde intenso. Si decanta poi la soluzione benzenica e si distilla il solvente. Rimane un olio colorato in giallo, che dopo qualche giorno cristallizza. La sostanza così ottenuta, disciolta in molto alcool, cristallizza, dopo parecchi giorni, in grossi prismi, ben formati, incolori e lucenti, che fondono a 88-89°.

La sostanza, dopo averla lasciata in essiccatore, nel vuoto, si analizza:

Sostanza gr. 0,1928: CO_2 gr. 0,5742; H_2O gr. 0,1284.

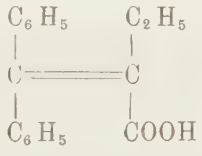
Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{19}H_{20}O_2$
C	81,22	81,40
H	7,45	7,14

L'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico dà, con H_2SO_4 conc. a freddo, una bella colorazione verde-smeraldo. E da questo etere, per azione dell'acido solforico, si può ottenere l'α-etil-β-fenil-indone, allo stesso modo con cui è stato ottenuto dall'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.

L'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio.

Acido α-etil-β-fenil-cinnamico



Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico in 100 cc. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH.

Si fa bollire per 4 ore. La soluzione, dal colore giallo, passa al giallo intenso e poi al colore arancio. Si raffredda la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl diluito sino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m., fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto.

Si raffredda e si acidifica con HCl diluito. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi.

Si cristallizza da una mescolanza in parti uguali di alcool ed acqua. Si ottengono così dei piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 159-160°. La sostanza si dissecca a 100° e si analizza:

Sostanza gr. 0,1808: CO_2 gr. 0,5352; H_2O gr. 0,1082.

Donde %:

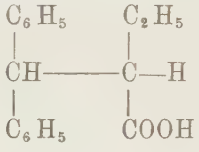
	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{16}O_2$
C	80.73	80,95
H	6,69	6,34

L'acido α-etil-β-fenil-cinnamico dà, con H_2SO_4 conc., a freddo, una bella colorazione verde smeraldo. Da questo acido si può ottenere l'α-etil-β-fenil-indone, allo stesso modo con cui l'ho ottenuto dall'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico, dall'etere etilico dell'acido α-etil-β-fenil-cinnamico e dall'acido α-etil-β-difenil-lattico.

L'acido α-etil-β-fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio; meno in etere acetico.

Acido α-etil-β-fenil-idrocinnamico

(acido α-etil-β-difenil-propionico)



Si disciolgono 2 gr. di acido α-etil-β-fenil-cinnamico in 50 cc. di una soluzione acquosa di NaOH (al 10 %), e si aggiungono poi 20 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Si fa reagire a b. m. per 2 ore. Si aggiunge quindi HCl diluito sino a reazione leggermente alcalina. Si filtra e si acidifica poi con HCl diluito. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi, che fondono a 165-166°.

Questo acido cristallizzato da una mescolanza di alcool ed acqua, in parti eguali, si ottiene in piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 167-168°. La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2048: CO_2 gr. 0,6024; H_2O gr. 0,1348.

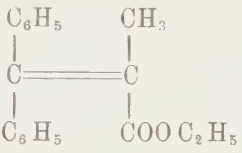
Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{18}O_2$
C	80.22	80.30
H	7,37	7,10

L'acido α-etil-β-fenil-idrocinnamico, a differenza degli acidi α-etil-β-difenil-lattico e α-etil-β-fenil-cinnamico, non si colora, a freddo, con H_2SO_4 concentrato.

È una sostanza molto solubile in alcool metilico ed etilico, in benzolo e cloroformio.

Etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico



L'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico è stato preparato secondo le istruzioni di Rupe, Steiger e Fiedler (1).

Si disciolgono 10 gr. di questo etere in 100 cc. di benzolo, disseccato su Na, e si aggiungono poi circa 10 gr. d'anidride fosforica. La reazione si fa, in un pallone da 300 cc., a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a $CaCl_2$. Già a freddo la soluzione si colora in giallo-verde. Si lascia bollire per 3 ore; la soluzione diviene allora di colore verde intenso. Si decanta la soluzione benzenica e si distilla poi il solvente. Rimane un olio colorato in giallo, che per raffreddamento cristallizza in ciuffi di aghi, che fondono, così impuri, a 85-86°. Ricristallizzati dall'alcool, si ottengono prismi ben formati incolori e lucenti, che fondono a 87-88°.

La sostanza, lasciata in essiccatore, nel vuoto, si analizza:

Sostanza gr. 0,2104: CO_2 gr. 0,6264; H_2O gr. 0,1312.

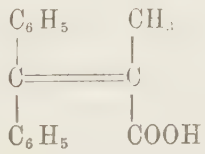
Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{18}O_2$
C	81,19	81.20
H	6,98	6,70

L'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico dà, a freddo, con H_2SO_4 conc., una bella colorazione verde smeraldo. E da questo etere, per azione dell'acido solforico, si può ottenere l'α-metil-β-fenil-indone, allo stesso modo con cui l'ho ottenuto (2) dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico.

L'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico è molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio; meno in etere acetico.

Acido α-metil-β-fenil-cinnamico



Si disciolgono 10 gr. di etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico in 100 cc. di alcool metilico contenente 20 gr. di KOH. Si fa bol-

(1) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

(2) Rend. Acc. dei Lincei, *24* (2), 343 (1915).

lire per 3 ore. Si raffredda poi la soluzione; si aggiunge acqua ed HCl dil., sino a reazione leggermente alcalina. Si distilla tutto l'alcool metilico e si estrae poi con etere. La soluzione alcalina si lascia a b. m., fino a scacciare completamente l'etere rimasto disciolto. Si raffredda e si acidifica con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi. Si cristallizza da una mescolanza, in parti eguali, di alcool e acqua. Si ottengono così dei prismi bianchi, che fondono a 162-163°.

La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2246: CO_2 gr. 0,6628; H_2O gr. 0,1204.

Donde °/₀:

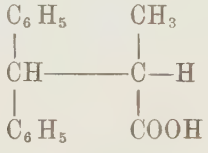
	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{14}O_2$
C	80,49	80,64
H	6,00	5,92

L'acido α-metil-β-fenil-cinnamico, dà a freddo con H_2SO_4 conc., una bella colorazione verde smeraldo. E da questo acido si può ottenere l'α-metil-β-fenil-indone, per azione dell'acido solforico, allo stesso modo con cui l'ho ottenuto dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico e dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico (¹).

Questo acido è identico a quello che Rupe Steiger e Fiedler (²) ottennero per altra via.

Acido α-metil-β-fenil-idrocinnamico

(acido α-metil-β-difenil-propionico)



Si disciolgono 2 gr. di acido α-metil-β-fenil-cinnamico in 50 cc. di una soluzione di Na OH (al 10 °/₀) e si aggiungono 20 gr. di amalgama di sodio al 3 °/₀. Si fa reagire a b. m. per 2 ore. Si aggiunge HCl dil., fino a reazione leggermente alcalina. Si filtra e si acidifica quindi con HCl dil. Precipita allora una sostanza in fiocchi bianchi. Questo acido, cristallizzato da una mescolanza, in parti eguali, di alcool ed acqua, si ottiene in piccoli e fini aghi bianchi, che fondono a 164-165°.

(¹) Rend. Acc. dei Lincei, *24* (2), 343 (1915).

(²) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.

La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

Sostanza gr. 0,2102: CO_2 gr. 0,6152; H_2O gr. 0,1308.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{16}O_2$
C	79,82	80,00
H	6,96	6,70

L'acido α-metil-β-fenil-idrocinnamico, a differenza degli acidi α-metil-β-difenil-lattico e α-metil-β-fenil-cinnamico, non si colora in verde smeraldo con H_2SO_4 concentrato.

È una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio.

Chimica. — *I composti molecolari di addizione in chimica organica* [1]. Nota di Michele Giua, presentata dal Socio E. Paternò.

La descrizione del comportamento degli elementi chimici, che forma il tema precipuo della chimica generale, presenta oggidì tre lacune che saranno col tempo colmate in seguito ai tentativi tendenti ad estendere le nostre conoscenze. Esse sono: i complessi inorganici, i composti intermetallici e i composti molecolari organici di addizione. Sui complessi inorganici, i numeri di coordinazione del Werner, illustrati da numerose e profonde ricerche sperimentali, hanno portato molta luce, tanto che, senza tema di errore, si può affermare costituire essi il più ardito tentativo di sistematica scientifica, dopo la legge periodica di Mendelejeff e Lothar Meyer. Lo stesso non si può dire dei composti intermetallici o di quelli molecolari organici. Le comuni opinioni sulla valenza sono insufficienti nel più dei casi. È noto come alcuni composti intermetallici sfuggano anche alla legge delle proporzioni multiple, rendendo così di attualità la celebre polemica fra Berthollet o Proust sui limiti nelle proporzioni delle combinazioni chimiche.

Come afferma Tammann [2], il concetto di valenza ha dato frutti abbondanti in due grandi gruppi di composti chimici, quelli del carbonio e dei sali inorganici. Questi ultimi, soprattutto, sono vincolati da regole molto semplici, in cui ha un'importanza relativa il carattere chimico dell'elemento. Confrontando, invece, l'elenco dei composti intermetallici, riportato nelle pp. 222 e 223 dell'opera del Tammann, testè nominata, si vede che, dei 150 composti circa ivi contenuti, solo 35 si possono chiarire in base alla valenza

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità Pubblica. Roma.

[2] Cfr. *Lehrbuch der Metallographie*: Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen, pag. 229. Leipzig 1914.

salina esplicata dai metalli. E il Tammann stesso può quindi ben concludere che, « basandosi sul materiale, a nostra disposizione, dei composti binarî, si può sostenere che le loro formole, in quanto essi composti non sono sali o non si avvicinano a questi, non vengono determinate in genere dalle valenze saline note » (1).

Per fermarci soltanto ad alcuni esempî, consideriamo due gruppi di composti metallici, quello delle amalgame dei metalli alcalini, così ricche di individui e quello del magnesio col tallio. Il litio, il potassio, il sodio e il cesio formano col mercurio una serie completa di composti in cui il mercurio è del tipo seguente:

$$RHg_2 \text{ (dove R = metallo alcalino) } (^2).$$

Solo il rubidio forma col mercurio il composto $Rb\,Hg_6$. Ma, oltre questa serie (la più stabile, del resto), fra i metalli alcalini accennati troviamo i seguenti composti:

		$Na_3\,Hg$	
$Li_3\,Hg$		$Na_5\,Hg_2$	
$Li_2\,Hg$		$Na_3\,Hg_2$	$Cs_2\,Hg$
Li Hg	*K Hg*	*Na Hg*	*Cs Hg*
		$Na_7\,Hg_8$	
Li Hg_2	**K Hg_2**	**Na Hg_2**	**Cs Hg_2**
$Li\,Hg_3$	$K\,Hg_3$	$Na\,Hg_4$	$Cs\,Hg_4$
	$K_2\,Hg_9$		$Cs\,Hg_6$
	$K\,Hg_{10}$		$Cs\,Hg_{10}$

Il magnesio è notevole, perchè nei composti con gli altri metalli dà luogo a individui con un punto di fusione ben netto. Col tallio il magnesio forma i seguenti composti:

$$Mg_8Tl_3\ ,\ Mg_2Tl\ ,\ Mg_3Tl_2\ .$$

I composti che il mercurio forma coi metalli alcalini, tutti più o meno stabili, si differenziano per il loro carattere salino. Il mercurio, è vero, forma composti del tipo *R Hg*; ma i composti più stabili, come ho ricordato, sono quelli del tipo *R* Hg_2, dove la valenza salina dei metalli alcalini non può essere riscontrata.

Questa stessa considerazione vale per i composti che il tallio forma col magnesio. È inoltre da ricordare che nelle sue leghe con varî metalli il tallio ha un carattere doppio. Nel suo comportamento col sodio e col po-

(1) Tammann, op. cit., pag. 232.

(2) Cfr. W. S. Kurmakow e G. J. Zukowsky, Zeitschr. anorg. Chemie, *52*, 416 (1907).

tassio è affine al mercurio, al cadmio, al piombo e agli altri metalli pesanti, formando composti ben definiti e stabili, i cosiddetti *tallururi*, simili ai *mercururi*, *cadmiuri* e *plumburi alcalini*; ma d'altro canto esso ha la proprietà di formare soluzioni solide coi metalli pesanti, come il bismuto, il piombo, lo stagno, il cadmio e il mercurio (1).

Senza voler entrare, per il momento, nel campo alquanto nebuloso dei composti intermetallici, basti dire che, a parte il carattere della valenza salina dei singoli metalli, essi si uniscono spesso atomo con atomo, il che dimostra una certa semplicità nei legami che vincolano le forze molecolari. Il fatto notato da Rausch e Traubenberg (2) e ricordato a questo proposito dallo stesso Tammann, che nelle scariche elettriche gli atomi dei metalli trasportano quantità eguali di elettricità, può far pensare ad una natura elettrica dei composti intermetallici; questo caso cadrebbe, così, sotto l'egida della seconda legge dell'elettrolisi di Faraday (3).

Ma se incertezze non lievi regnano nel campo dei composti intermetallici, il tentativo del Tammann di dare una sistematica delle combinazioni chimiche fra i metalli in base alla legge periodica è da considerarsi come una prima conquista nella ricerca delle relazioni seriali.

I composti molecolari di addizione, in chimica organica, non hanno avuto finora nessuna classificazione adeguata. Prima però di entrare a trattare questo argomento, cercando di chiarire alcuni lati della questione, è necessario il dire che fra i composti molecolari non comprendo le addizioni di molecole o atomi a gruppi atomici determinati, come sarebbero, ad esempio, le addizioni degli idracidi ai chetoni non saturi (4), degli alcoolati ai nitrocomposti (5), del biossido di azoto ai chetoni (6), ecc. ecc. Basta di ricordare le ricerche di von Baeyer, Collie e Tickle, Thiele, V. Meyer, Angeli, Hantzsch, Werner e altri, perchè questa separazione da me fatta apparisca necessaria (7). Fra i composti molecolari organici che finora sono rimasti inspiegati e, che sono direi quasi, strani, io comprendo i composti di addizione fra sostanze organiche, le quali, secondo le nostre conoscenze più ovvie, hanno una satu-

(1) Cfr. Kurmakow e Puschin, Zeit. anorg. Chem., *52*, 430 (1907).

(2) Phys. Zeitschr. 1912, pag. 415.

(3) Cfr. al riguardo H. C. Jones, *Trattato di chimica-fisica*. Edizione ital., pp. 448 e 504, Milano 1913.

(4) Claisen e Claparède, Ber. *14*, 350 (1881); v. Baeyer e Villiger, Ber. *34*, 2679 (1901); Vorländer e Mumme, Ber. *36*, 1470 (1903); Vorländer, Annalen *341*, 1 (1905); Francesconi e Cusmano, Gazz. *37*, II, 70 (1908).

(5) Cfr. M. Giua, Gazz. *45*, II, fasc. V-VI (1915); ivi è contenuta la letteratura sul soggetto.

(6) Cfr. W. Traube, Annalen, *300*, 89 (1898).

(7) Una distinzione fra composti nei quali entrano in gioco le affinità chimiche fra atomo e atomo e quelli dovuti a forze di attrazione molecolari, sebbene discussa da tempo, è anche accennata nella bella monografia di F. W. Hinrichsen, *Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre*, contenuta nella raccolta di Ahrens, vol. VII, pag. 189 (1902).

razione ben definita nei legami fra gli atomi o i gruppi che entrano a formare l'assetto molecolare. Tali sono, per esempio, i composti molecolari che l'acido picrico, il trinitrobenzene (1 : 3 : 5), il trinitrotoluene (2 : 4 : 6), formano con gli idrocarburi aromatici e con le amine: inoltre sono da ricordare quelli che varî cloruri metallici formano col cinnamilidenacetofenone e -acetone [1]. Qui, più che alla reattività degli atomi o dei gruppi atomici contenuti nella molecola della sostanza organica, è necessario di pensare al carattere della saturazione della molecola, carattere che senza dubbio ne definisce il comportamento. Altrimenti non si potrebbero spiegare le anomalie evidenti in molti composti molecolari organici. Molte sostanze, per esempio, che hanno la capacità di addizionare n atomi o complessi molecolari monovalenti, appunto per la presenza, nella nella loro molecola, di n gradi di libertà nel loro stato di saturazione, non addizionano invece che $n - x$ atomi o complessi molecolari monovalenti. Perchè ciò? Evidentemente anche in questi casi, come per i metalli, la valenza ordinaria di reattività non è sufficiente a spiegare tale comportamento.

Osservando l'elenco delle combinazioni binarie fra sostanze organiche [2], si vede che i composti di addizione molecolari hanno, nel più dei casi, una natura semplice, anche quando i componenti mostrano varî gradi o possibilità di reazione. Il caso riscontrato nelle combinazioni metalliche e, come abbiamo visto, messo in evidenza dal Tammann, si rileva anche per le combinazioni molecolari organiche. Che cosa conosciamo noi della natura del complesso molecolare? In chimica organica si è data finora importanza, e del resto giustamente, agli atomi o gruppi atomici, perchè nei processi di sostituzione, e nei caratteri fisici delle sostanze, solo essi entrano in gioco. Nella formazione dei composti molecolari organici gli atomi o gruppi atomici sembrano esercitare una funzione limitata. Epperò mi pare lontano dal vero il paragonare i composti molecolari-organici ai complessi inorganici, per i quali vale la teoria della coordinazione di A. Werner. Bisogna inoltre notare che i complessi inorganici si formano, nel più dei casi, per reazioni joniche.

Un caso notevole di sostanze organiche che formano composti, la cui natura si può spiegare difficilmente con le comuni opinioni sulla valenza, è quello del trimetilcarbinolo col fenolo, studiato e ben stabilito da Paternò e collaboratori [3]. Lo studio del sistema fra dette sostanze mostra l'esistenza dei due composti seguenti:

1 mol. trimetilcarbinolo + 2 mol. fenolo
2 mol. trimetilcarbinolo + 1 mol. fenolo ,

[1] Cfr. A. Rosenheim e W. Levy, Ber. *37*, 3662 (1904).
[2] Un elenco completo dei sistemi binarî organici si trova nelle Phys. chem. Tabellen di Landolt (ultima edizione); e nel Journal de chimie physique *8*, 569 (1910); *9*, 641 (1911); *11*, 677 (1913).
[3] Cfr. Paternò e Montemartini, Gazz. *34*, II, 208 (1894); Paternò e Ampola, Gazz. *27*, II, 481 (1897); Paternò e Mieli, Gazz. *38*, II, 137 (1908).

nei quali è evidente, come nei composti intermetallici, la doppia funzione delle singole valenze. Nella parte sperimentale di questa Nota descrivo i composti che alcuni polinitroderivati formano col p-amidoacetofenone. Il trinitrobenzene (1 : 3 : 5) forma, col *p*-amidoacetofenone, un composto di addizione fortemente colorato in rosso (1); così pure si addizionano il trinitrotoluene (1 : 2 : 4 : 6) e l'acido picrico. L'addizione delle amine ai nitrocomposti è già nota da molto tempo (2). La formazione del composto acido picrico-*p*-amidoacetofenone si dovrebbe quindi attribuire alla presenza dei gruppi nitrici del trinitrofenolo e, *a priori*, si dovrebbe prevedere un rafforzamento nella colorazione rossa dei composti di addizione nella serie:

trinitrotoluene - trinitrobenzene - trinitrofenolo .

Al contrario, mentre il composto del *p*-amidoacetofenone col trinitrobenzene simmetrico e col trinitrotoluene è intensamente colorato in rosso, quello coll'acido picrico è giallo. Se il picrato di *p*-amidoacetofenone è da attribuirsi alla presenza dell'ossidrile fenico, nella molecola del trinitrofenolo, i gruppi nitrici non esercitano un'influenza appariscente, mentre tale influenza è visibile, in varî casi, nella somiglianza di comportamento del trinitrobenzene e del trinitrotoluene simmètrici e dell'acido picrico.

Nello studio dei casi riferiti nella parte sperimentale mi sono valso del metodo crioscopico e, dove ho separato per cristallizzazione da qualche solvente un dato composto, ho prima fuso le quantità equimolecolari delle sostanze, in modo da non allontanarmi dal metodo informatore delle mie ricerche.

Sull'importanza dell'analisi termica come metodo d'indagine anche per la chimica organica è stata spesso richiamata l'attenzione dei chimici (3). È bene però ricordare, con l'Abegg e col Tammann, che la capacità tra due sostanze di formare composti vale soltanto per l'intervallo di temperatura in cui il sistema viene investigato, nè esclude quindi una possibilità di formazione di composti per temperature più elevate. Il metodo termico applicato allo studio dei sistemi binarî tra sostanze organiche soffre ancora una limitazione: finora, nessuno ha studiato (e, senza dubbio, per le enormi difficoltà sperimentali) gli effetti termici dopo la fine della cristallizzazione, i quali possono essere in relazione o con una trasformazione polimorfa o con la formazione o scomposizione di un composto.

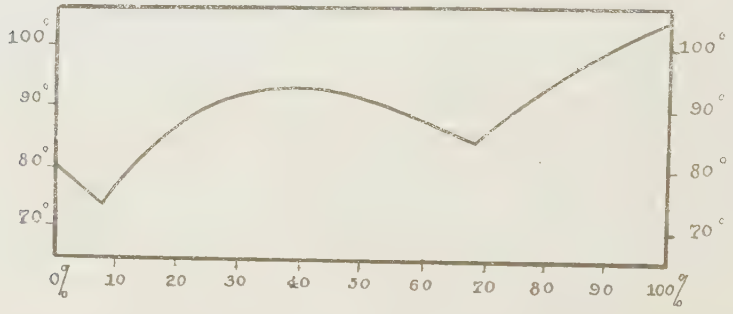
Comunque, i dati ottenuti con lo studio della curva di equilibrio fra due sostanze organiche sono molto attendibili, e il metodo offre maggior precisione di quello, comunemente seguìto, della mescolanza delle due sostanze

(1) Sudborough e Beard, Soc. *97*, 773 (1910).
(2) Cfr. Hepp, Annalen *215*, 366 (1882).
(3) Cfr. Ph. A. Guye, Journal de chim. phys., vol. 8°, pag. 119 (1910).

per mezzo di un solvente. Come osserva il Tammann (1), anche nello stato anisotropo, se ha luogo formazione o scomposizione di composti, questi decorrono con velocità lineari dello stesso ordine di grandezza delle velocità lineari di cristallizzazione: i punti di arresto, che si osservano nelle curve di raffreddamento, dipendono appunto da queste reazioni.

SISTEMA α-TRINITROTOLUENE p-AMIDOACETOFENONE.

Quantità di trinitrotoluene	Quantità di p-amidoacetofenone	% in peso di trinitrotoluene	% in peso di p-amidoacetofenone	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
6.283	0	100	0	80°.6	—
»	0.796	89.98	10.02	77	73°
»	1.274	83.14	16.86	85.5	72.8
»	1.988	76.51	23.49	90.8	73.5
»	2.608	70.67	29.33	92,9	—
»	3.8856	61.80	38.20	94	—
»	5.418	53.69	46.31	93	—
»	7.359	46.05	53.95	95	84.75
0	5.5874	0	100	105°	—
1.2586	»	18.38	81.62	93.7	84
1.801	»	24.37	75.63	90.1	84.5
2.947	»	30.91	69.09	85.5	85
4.571	»	44.99	55.01	90	85
5.815	»	51	49	92.5	85



La curva di equilibrio (vedi figura) indica la formazione del composto 1 mol. α-trinitrotoluene + 1 mol. p-amidoacetofenone, per cui si calcola 62,70 % di α-trinitrotoluene e 37,30 % di p-amidoacetofenone. Le miscele dei due componenti sono colorate in rosso intenso. Il composto fonde a 94°; l'eutettico fra il trinitrotoluene e il composto fonde a 73°, quello fra il

(1) Op. cit., pp. 196-197.

composto e il *p*-amidoacetofenone fonde a 85°. Cristallizzando da alcool quantità equimolecolari fuse dei due componenti, si ottiene il composto in prismi rossi splendenti. Con acetone e ammoniaca dà una colorazione rosso-granato.

Composto acido picrico + *p*-amidoacetofenone.

Fu preparato fondendo a circa 130-135° gr. 4,58 di acido picrico con gr. 2,70 di *p*-aminoacetofenone. Nella fusione si ottiene una colorazione rossa, che diventa gialla col solidificarsi della massa liquida. Da alcool etilico cristallizzano aghetti gialli fusibili a 130-131°.

Gr. 0,1740 di sostanza dettero cc. 19,5 di N (t = 14°, H = 748).

Per gr. 0,6768 di sostanza si adoperarono cc. 17.80 di soluzione $\frac{n}{10}$ di $Ba(OH)_2$.

Calcolato per $C_6H_3O_7N_3 . C_8H_9ON$	Trovato
N % = 12.06	N % = 12.90
acido picrico % = 62,91	acido picrico % = 60,34.

La determinazione dell'acido picrico fu eseguita titolando con soluzione di barite e usando come indicatore il tornasole.

Chimica. — *Ricerche sulle combinazioni subalogenate di alcuni elementi.* III. *Sul cosiddetto sottobromuro di bismuto* (1). Nota di L. Marino e R. Becarelli, presentata dal Socio R. Nasini.

Come abbiamo accennato in un precedente lavoro (2), quando si scaldano in tubi chiusi delle miscele di bismuto con quantità di tribromuro variabili dal 5 a 85 %, si ottengono al disopra, di 330°, due strati liquidi: uno superiore nero; l'altro bianco lucente, di aspetto metallico. Dicemmo anche che, coll'abbassarsi della temperatura, si origina:

1°) una massa cristallina la quale verso i 240° si trasforma in altri due prodotti, di cui l'uno fonde intorno ai 260°, e l'altro, cristallino, fra 270° e 305°;

2°) una massa nera, amorfa, igroscopicissima, che fonde intorno a 200°.

Riportiamo in questa Nota i dati sperimentali che per questo sistema comprovano quanto allora asserivamo. Le fusioni dei miscugli eran fatte entro

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.

(2) Per quanto riguarda il contributo portato da ciascuno di noi sull'esecuzione di questo lavoro, vedere la Nota II sullo stesso argomento. Rend. R. Acc. Lincei, *25* [5]. pag. 625 (1915).

i soliti tubi da noi descritti a proposito del sistema bismuto-jodio (1), impiegando lo stesso dispositivo per ottenere un lento raffreddamento. Anche in questo caso è necessario di usare la massima cura nell'eliminazione di ogni traccia di umidità allo scopo di evitare la rottura del tubo e la formazione di ossibromuro. Ogni singolo miscuglio pesava 50 grammi. I miscugli al 5-10-20-30-40 % di Br furono preparati sinteticamente; quelli al 25-35-45-50 % di Br si formarono per aggiunta della quantità necessaria di bismuto alla quantità pesata del $BiBr_3$ anidro ed esente da ossibromuro; gli altri, al 58,66 % e 60,5 % di Br, furono preparati aggiungendo al $BiBr_3$ anidro ed esente da ossibromuro le rispettive quantità necessarie di bromo. Concentrazioni maggiori al 60,5 % di bromo non si poterono studiare, perchè la pressione che si originava col crescere della temperatnra faceva scoppiare i tubi.

Il bromo impiegato si distillò prima su MnO_2 e. dopo essiccamento su acido solforico concentrato. fu ridistillato in presenza di anidride fosforica.

Per introdurre nei tubi la quantità voluta di bromo, ci servimmo di una pipetta Schiff a doppio rubinetto munita di capillare all'estremità inferiore e graduata in decimi di centimetro cubo. Si aspirava nella pipetta il bromo, ben raffreddato con ghiaccio, mediante una pompa ad acqua il cui tubo adduttore era munito di tubi essiccanti; dopo si introduceva il capillare nel tubicino laterale del nostro recipiente, entro cui trovavasi già la quantità pesata di bismuto, e aprendo il rubinetto inferiore si lasciava sgocciolare la quantità necessaria di bromo. Il tubicino adduttore veniva poi tirato in capillare, e, dopo avere eliminata tutta l'aria con una pompa a mercurio, si chiudeva alla lampada. Per non fare evaporare del bromo, il tubo si teneva immerso in una miscela di ghiaccio e sale; e per le concentrazioni maggiori in Br nell'anidride carbonica solida o in anidride carbonica solida ed etere Per i calcoli si assume per il bromo il peso spec. di 3.18.

Prima di eseguire le curve di riscaldamento o di raffreddamento, i miscugli così preparati si scaldavano, nel dispositivo già descritto, prima lentamente in modo da far combinare la massima parte del bromo, e poi si innalzava gradatamente la temperatura per tenerli da ultimo 4-5 ore intorno a 380°.

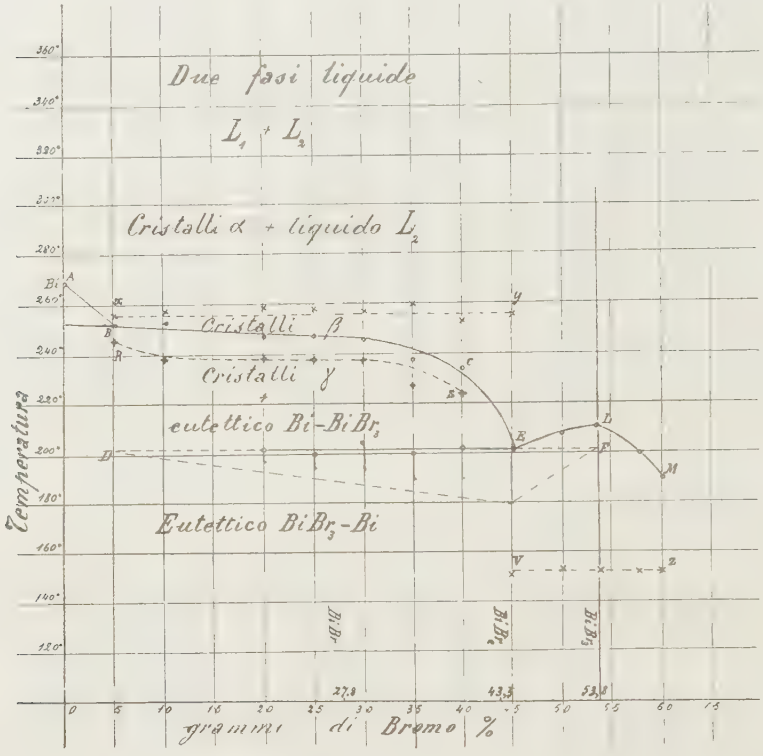
Nella seguente tabella diamo i valori di alcune delle numerose curve di raffreddamento ottenute con una velocità media di circa 2° per minuto. Le letture erano fatte ogni minuto. I dati con l'asterisco furono utilizzati per la costruzione del diagramma (fig. 1). Per ciascuna concentrazione, non solo si eseguirono le curve di raffreddamento rinnovando il miscuglio, ma si ripeterono varie volte anche su uno stesso miscuglio dopo aver mantenuto costante la temperatura massima per vario tempo allo scopo di assicurarci se il prolungato riscaldamento influiva sui risultati. Si osservò sempre che, dopo un riscaldamento a 380° di sei o sette ore, l'equilibrio doveva necessariamente esser raggiunto perchè nessuna differenza sostanziale venne riscontrata nelle varie curve di ogni singolo miscuglio.

(1) R. Accad. Lincei, vol. XXI [5], pag. 695.

TABELLA I.

Quantità dei componenti				1° arresto	Temperat. a cui la coppia comincia a risalire	Temperat. a cui è risalita la coppia	Durata dell'arresto in minuti	2° arresto	Durata in minuti	3° arresto
in gr. °/₀		in atomi °/₀								
Br	Bi	Br	Bi							
0	100	0	100	272°	—	—	—	—	—	—
				265	252°	257°	12	—	—	—
	95	12.03	87.97	261 ⋆	250 ⋆	256 ⋆	12 ⋆	—	—	—
				252	245	248	12	—	—	—
				250	233	239	8	—	—	—
10	90	22.41	77.59	256	238	250	9	—	—	—
				260 ⋆	238 ⋆	253 ⋆	8 ⋆	—	—	—
				255	234	247	8	—	—	—
				254	228	243	5	—	—	—
				250	226	240	6	—	—	—
20	80	39.39	60.61	246	232	239	9	192°	—	—
				256 ⋆	234 ⋆	248 ⋆	6 ⋆	200 ⋆	—	—
				255	238	248	7	—	—	—
				255	237	247	6	200 ⋆	—	—
25	75	46.43	53.57	257 ⋆	238 ⋆	247 ⋆	6 ⋆	200 ⋆	—	—
				246	232	238	6	187	6	—
				250	230	240	5	200	—	—
30	70	52.70	47.30	250	235	240	5	200	6	—
				255 ⋆	237 ⋆	246 ⋆	5 ⋆	202 ⋆	—	—
				255	237	245	4	203	—	—
35	65	58.33	41.67	260 ⋆	226 ⋆	237 ⋆	—	202 ⋆	—	—
				255	223	233	1	200	—	—
				253 ⋆	225 ⋆	235 ⋆	2	203 ⋆	—	—
40	60	63.41	36.59	253	224	234	1	202	2	—
				257	231	240	1	208	2	—
				253	—	—	—	200	6	194°
45	55	68.02	31.98	256 ⋆	—	—	—	200 ⋆	6 ⋆	150 ⋆
				253	—	—	—	200	—	150
50	50	72.23	27.77	210 ⋆	—	—	—	155 ⋆	—	—
				210	—	—	—	154	—	—
				208	—	—	—	—	—	—
53.8	46.2	75.17	24.83	206	—	—	14	—	—	—
				210 ⋆	—	—	11 ⋆	153 ⋆	—	—
58.6	41.4	78.32	21.37	192 ⋆	—	—	—	152 ⋆	—	—
60.5	39.5	79.92	20.08	181 ⋆	—	—	—	152 ⋆	—	—

Come si vede dalla tab. 1ª, per le concentrazioni inferiori al 45 % di Br le curve di raffreddamento manifestano fra 261° e 250° un primo piccolo arresto, come si trattasse di un principio di cristallizzazione. Il raffreddamento continua poi regolare fino a 245° e anche 223°, quando ad un tratto si nota un brusco sviluppo di calore che fa risalire la temperatura di 10 e anche 15 gradi. Questa si mantiene allora quasi costante per un tempo più



o meno lungo a seconda della quantità di bismuto presente, per poi ridiscendere regolarmente fino a circa 200°, ove si verifica un nuovo arresto. Dopo questo arresto, per concentrazioni inferiori al 45 % di Br non si notano altri cambiamenti nella direzione delle curve di raffreddamento. Per le concentrazioni dal 45 al 53.8% di Br, le curve indicano un primo principio di solidificazione verso i 205°, che tende a salire verso i 210° a mano a mano che la composizione del miscuglio si avvicina alla formazione del $BiBr_3$ (53.8 % Br); e per le concentrazioni più alte del 53.8 % di Br, il principio di solidificazione si va invece sempre più abbassando. Oltre a ciò, per le concentrazioni superiori al 45 % di bromo le curve mostrano un altro arresto assai netto e costante verso i 150°. Il diagramma (fig. 1) costruito con i dati fornitici dalle curve di raffreddamento, e sull'interpretazione del quale torneremo dopo aver reso note altre esperienze, rimane alquanto incompleto perchè non

è possibile calcolare con esattezza la durata degli eutettici a causa di quella specie di soparaffreddamento che la sostanza presenta fra 245° e 223°. Noi abbiamo cercato con varî artificî di eliminare questa specie di soprafusione, sia con la continua ed energica agitazione di tutto il dispositivo, sia con l'aggiunta di cristallini appartenenti ai varî strati (1); ma il risultato fu sempre negativo. La qual cosa ci fece supporre che ben altra dovesse essere la causa: ed infatti potemmo assicurarci che la massima parte della sostanza è già solida per quella temperatura, cosicchè è logico pensare che si tratti di una vera e propria trasformazione in solido. La temperatura per la quale si verifica l'effetto termico può variare anche per uno stesso miscuglio, come risulta dai varî dati della tab. 1ª, da noi a questo scopo riportati; con ogni probabilità questo dipende dalle difficoltà che si incontrano nel realizzare sempre le identiche condizioni interne ed esterne di tutta la massa che si raffredda.

Era dunque necessario di seguire più da vicino le variazioni di concentrazione dei singoli strati e stabilire soprattutto la composizione della sostanza solida che fonde, come già accennammo, sopra 270°.

La massa solidificata da ogni singolo miscuglio, a prima giunta ha tutto l'aspetto di una sostanza omogenea grigio-scura. Ma per percussione si divide nettamente in 2 parti: una superiore nera, molto igroscopica, che si frantuma con grande facilità, disseminata di tanti piccoli cristallini aghiformi neri; ed una inferiore, compatta, bianca, lucente, metallica, rivestita esternamente da un leggero straterello nero. Le quantità assolute di queste due parti variano nel variare delle concentrazioni dei componenti i diversi miscugli. La massa metallica è sensibile all'azione della luce; perde lentamente la sua lucentezza per divenire sempre più scura, talora con riflessi grigio-azzurri come d'acciaio, certamente per la presenza del $BiBr_3$ che tiene disciolto.

Allo scopo di separare meglio che fosse possibile le varie frazioni corrispondenti ai punti singolari della curva e sottoporle all'analisi, trovammo più conveniente procedere nel seguente modo, perchè dovendo lavorare nel vuoto l'apparecchio di van Eyk (2) non si presta in queste condizioni. In un tubo di vetro si fusero 150 gr. di miscuglio $BiBr_3$ + Bi al 24 % di bromo, dopo averci fatto precedentemente il vuoto e dopo averli seccati fra 110° e 120°. Riscaldati per circa 5 ore intorno a 380°, si lasciarono raffreddare molto lentamente. La mescolanza solidificata, introdotta in un altro tubo strozzato verso la metà in modo da avere un corto setto quasi capillare, fu riscaldata, dopo avervi fatto il vuoto, per circa 4 ore a 220°. Attraverso la strozzatura passa il fuso che per raffreddamento dà origine ad una sostanza nera, amorfa, igroscopicissima; e nella parte superiore del tubo rimane la sostanza non fusa

(1) Come si eseguiva questa operazione, è detto a proposito del sistema Bi-$BiCl_3$.

(2) Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 432 (1899).

a 220°, ancora divisa in due strati, dei quali uno è formato da un reticolato di bellissimi cristalli aghiformi, e l'altro è costituito da un globulo metallico. Ciascuno di questi due ultimi strati veniva rapidamente introdotto in tubi identici al primo; e dopo fatto il vuoto e chiusi alla lampada erano entrambi legati ad un termometro con le strozzature in corrispondenza del bulbo, e riscaldati a 270°. La massa metallica fuse quasi completamente e sul setto capillare non restarono che pochissimi cristalli meccanicamente inclusi, mentre la massa cristallina rimase inalterata e attraverso la strozzatura passava solo qualche goccia di liquido. Volendo fondere completamente questi cristalli, occorre innalzare la temperatura a circa 305°.

Analoghe separazioni furono eseguite sui miscugli al 13.4 % di Br e al 43.5 %, e sempre fu possibile separare la sostanza cristallina fondente sopra 270°. In peso la sua quantità varia col variare del contenuto in bromo, come si può vedere dai valori della tabella 2ª. Trattandosi di una separazione meccanica fra le singole frazioni, i numeri riportati non hanno un significato assoluto, ma possono benissimo dare un'idea delle quantità relative delle diverse parti separate e del variare della massa cristallina col crescere della percentuale in bromo. Il massimo di sostanza non fusa a 270° si ha intorno al 19 % di Br.

Tabella II.

Gr. % di Br nel miscuglio	Quantità di sostanza		
	fusa		non fusa
	a 220°	fra 220-270°	a 270°
13.4	gr. 18 %	gr 50 %	gr. 32 %
24.0	» 48 »	» 18 »	» 34 »
43.5	» 64 »	» 25 »	» 11 »

Il contenuto in bromo in ciascuno di questi strati determinammo nel seguente modo: Circa gr. 0,5 di sostanza, tenuti fuori del contatto dell'aria e dell'umidità, pesati in pesafiltri ben chiusi, s'introducevano in palloncini graduati da 100 cc. insieme con 15 cc. d'acqua e 25-50 cc. $AgNO_3$ $^N/_{10}$ e poi HNO_3 (dil. 1:1), quasi fino a volume. Lasciando per qualche tempo il tutto su bagno-maria, il bismuto passa in soluzione e dopo raffreddamento si porta a volume per titolare poi su parte aliquota l'eccesso di $AgNO_3$ con solfocianuro ammonico col metodo ordinario. Nella tabella 3ª sono riportati i corrispondenti dati analitici.

TABELLA III.

% DI BROMO nel miscuglio	SOSTANZA analizzata in gr.	Ag_3NO $^N/_{10}$ consumato cc.	% IN BROMO NELLO STRATO		
			fuso		non fuso
			a 220°	fra 220-270°	a 270°
2.68	1.3780	4.9	—	2.85	—
	1.5247	5.5	—	2.87	—
	0.6171	37.8	37.68	—	—
	0.9085	41.4	—	-	38.45
18.75	0.8682	3.0	—	2.92	—
	1.2760	3.15	—	1.98	—
	0.5768	26.8	—	—	37.13
	0.7532	36.5	39.15	—	—
	0.5322	26.2	39.21	—	—
	1.2325	4.8	—	3.12	—
24.0	1.5320	6.1	—	3.19	—
	0.5612	16.9	—	—	24.11
	0.7203	21.7	—	—	24.13
	0.6623	18.3	—	—	22.13
	0.7567	41.2	45.96	—	—
43.5	0.5068	26.1	43.45	—	—
	1.3810	7.1	—	4.33	—

In una prossima Nota diremo quale significato bisogna dare a questi valori: e, dopo aver riportato altre esperienze su questo sistema, trarremo le relative conclusioni.

Botanica. — *Struttura e funzione del mesofillo di alcune graminacee.* Nota del dott. GIUSEPPE CATALANO, presentata dal Socio A. BORZÌ.

Nella struttura del parenchima verde fogliare delle graminacee sono stati distinti da Duval-Jouve (1) due tipi: nell'uno tutte le cellule, egualmente ripiene di clorofilla in granuli, sono aggruppate in mezzo ai fasci in strati più o meno paralleli alle superfici epidermiche. Nell'altro le cellule sono di due sorta: le une provviste di un contenuto verde carico, non in granuli, ma piuttosto in una gelatina verde che si contrae in grossi fiocchi, spesso accompagnata da grandi cristalli isolati ed a facce ben sviluppate (*Panicum capillare, P. Crus-Galli*); le altre contengono pochi granuli di clorofilla, piccoli e di un verde pallidò, raramente anche qualche cristallo. Queste due sorta di cellule sono costantemente disposte in strati cilindrici attorno ai fasci, le prime contigue allo strato limite e le altre attorno alle prime; il loro asse maggiore è sempre disposto in direzione raggiante.

Su quest'ultima forma di parenchina il Duval-Jouve ha voluto richiamare l'attenzione dei botanici, sia per lo stato in cui vi ha ravvisato la clorofilla, sia per la presenza dei cristalli che d'ordinario non si trovano nelle cellule assimilanti.

Avendo avuto occasione di studiare la struttura delle foglie di *Chloris Gayana* Kunth., di cui si sperimenta in esteso la coltura nel R. Giardino coloniale di Palermo, ho voluto dedicare qualche particolare ricerca alla detta forma di parenchima verde, allo scopo di estenderne maggiormente la conoscenza dal punto di vista anatomico e fisiologico.

Nelle foglie della detta specie di *Chloris*, che non è compresa fra quelle studiate dai Duval-Jouve, la struttura del parenchima verde si può riferire al secondo dei due tipi dianzi descritti. Vi sono cioè due sorta di cellule verdi: le une grandi, rotonde, con membrana cellulosica discretamente sviluppata, piene di clorofilla di un color verde carico; le altre più piccole, rotonde o allungate, a membrane sottilissime, con pochi plastidii impregnati di un pigmento verde chiaro. Le prime stanno disposte attorno ai fasci, proprio in contatto con lo strato limite: nei fasci più piccoli sono in numero di 5-7 e racchiudono internamente il fascio stesso, disponendosi a cerchio di un solo strato; in quelli più grossi sono in numero di 10-15, disposte, sempre in unico strato, a ferro di cavallo con l'apertura rivolta

(1) *Histotaxie des feuilles de Graminée*, Annales des sciénces naturelles, 6ème série, (botanique), tom. I, Paris 1875, pag. 348.

verso la pagina superiore della foglia, oppure in due bande laterali separate inferiormente da tessuto meccanico. Le altre cellule, più piccole, a contenuto verde pallido, sono disposte esternamente alle prime in uno o più strati e vengono in contatto, fondendosi quasi in un unico tessuto nello spazio compreso tra un fascio e l'altro.

Le differenti forma, grandezza e posizione delle due sorta di cellule; la differenza di sviluppo delle rispettive membrane; l'aspetto diverso della clorofilla, ecc., sono caratteri sufficienti a stabilire già fra i due tessuti una ben netta distinzione dal punto di vista istologico. Ma siffatta differenza si estende anche ai caratteri microchimici e fisiologici delle due qualità di cellule, talchè i due tessuti risultano affatto distinti anche dal punto di vista della funzione.

È infatti facile persuadersi che vi è una notevole differenza nelle qualità microchimiche dei contenuti delle due sorta di cellule, considerandone il comportamento diverso di fronte ad alcuni reattivi coloranti. La fuxina acida, per esempio, applicata a materiale previamente fissato e scolorato, viene assorbita e mantenuta fortemente dai plastidii delle cellule più grandi; mentre quelli delle cellule piccole se ne sbarazzano completamente, lavando con alcool le sezioni. Lo stesso comportamento si osserva anche usando una soluzione di cristal-violetto. Il bleu d'acqua invece viene immediatamente fissato dal contenuto delle cellule piccole, mentre colora difficilmente quello delle cellule grandi. Ma la più importante differenza fra le due sorta di cellule è quella che si rileva mediante l'uso dei reattivi jodici. Esaminando infatti una sezione della foglia di *Chloris Gayana*, raccolta dopo una giornata di sole, si può constatare (con l'aiuto della tintura acquosa di jodio e previo allontanamento della clorofilla mediante prolungato lavaggio in alcool) che si trova dell'amido soltanto nelle cellule grandi, situate, come si è detto, a contatto dello strato-limite dei fasci. E siccome la formazione dell'amido negli organi verdi è, insieme col fenomeno di emissione di ossigeno, il carattere più evidente e sicuro, mediante il quale, come è noto, si può controllare ed anche misurare l'attività fotosintetica, così la detta reazione permette di stabilire senz'altro che il vero tessuto assimilatore in queste foglie è soltanto quello costituito dalle cellule raccolte attorno alle vie di trasporto del nutrimento liquido. In tutte le altre cellule più piccole e dal contenuto verde pallido non si ritrova mai dell'amido coi mezzi ordinarî, ed i plastidii reagiscono sempre come le materie albuminoidi. Per quest'ultima circostanza essi non vanno confusi coi granuli di clorofilla di alcuni tessuti, come, ad esempio, le guaine amilifere dei fusti, i quali, secondo Dehnecke (1) ed altri autori, diventano inetti all'assimilazione dopo avere generato, nel loro interno, uno o pochi granuli d'amido.

(1) *Ueber nicht assimilerende Clorophyllkorper: inaugural Dissertation.* Bonn, 1880.

Pertanto la mancanza del prodotto diretto dell'assimilazione in queste cellule porta a concludere che la sostanza impregnante i loro plastidii non sia della vera clorofilla, o per lo meno che ve ne sia in tanto piccola quantità da non potersene rivelare l'attività coi mezzi ordinarî; ho voluto perciò precisare meglio la natura di siffatto pigmento, esaminandone il comportamento di fronte ai varî solventi organici.

Trattando le sezioni delle foglie di *Chloris Gayana* con etere di petrolio, si riesce ad asportare totalmente e rapidamente il pigmento delle cellule piccole, lasciando in ultimo i plastidii quasi perfettamente scolorati; lo stesso solvente altera notevolmente il colorito dei plastidi assimilanti delle cellule grandi, ma non li decolora mai completamente, neppure dopo un bagno prolungato. L'alcool invece ne estrae totalmente la sostanza verde, come con tal solvente accade di tutti i pigmenti clorofilliani.

La solubilità del pigmento delle cellule non assimilanti nell'etere di petrolio giova a precisarne più esattamente la natura, secondo quanto si conosce attualmente delle proprietà chimiche di questi corpi. Estraendo, infatti, le foglie secche e sminuzzate di *Chloris Gayana* con l'etere di petrolio, si ottiene una soluzione giallo-verdastra, la quale può purificarsi mediante ripetute agitazioni con potassa metilalcoolica. In tal modo la soluzione diventa limpida e di un bel giallo dorato chiaro. Con questo metodo, che è dovuto a Willstätter (1), viene estratta dalle foglie verdi delle piante la carotina, la quale, come la xantofilla, è un pigmento giallo che si accompagna quasi costantemente con la clorofilla. Essa infatti gode della proprietà di essere solubile nell'etere di petrolio, laddove la xantofilla vi è insolubile. Seguendo il metodo di Willstätter, ho in seguito concentrato nel vuoto la soluzione purificata ottenuta nel modo anzidetto; e dal residuo, che è di color giallo carico, quasi aranciato, ne ho precitato la materia colorante, dai riflessi di color rosso-rame, mescolata però con una massa amorfa di sostanza cerosa incolora. Riprendendo la materia colorante greggia, così ottenuta, con solfuro di carbonio ne ho avuto una bella soluzione rossa. Lo stesso precipitato, trattato con acido solforico concentrato, mi ha fornito una intensa colorazione azzurra; lo stesso ho anche ottenuto trattando con acido cloridrico. Queste reazioni sono comuni tanto alla carotina quanto alla xantofilla; però non v'ha dubbio che nella *Chloris Gayana* si trovi la prima di queste sostanze, come dimostra la solubilità del pigmento nell'etere di petrolio (2).

(1) Willstätter u. Miege, *Ueber d. gelben Begleiter des Clorophylles*. Liebig's Annal der Chemie, CCCLV, 1907, pp. 1-36.

(2) Willstätter, purificando, mercè successive estrazioni con varii solventi, le soluzioni di carotina dalle fitosterine e dalle altre sostanze incolori che vengono estratte dall'etere di petrolio insieme col pigmento, ha ottenuto la detta sostanza allo stato puro, cristallizzata in tavolotte romboedriche, quasi quadrate, di color rosso-rame, col rendimento di qualche grammo di sostanza pura sopra 100 kg. di foglie secche di *Urtica* trattate.

La importanza, che la rilevata differenziazione del tessuto verde delle foglie di *Chloris Gayana* riveste dal punto di vista fisiologico, mi ha indotto ad eseguire analoghe ricerche su altre specie di graminacee, scelte a caso fra quelle aventi la struttura del parenchima verde riferibile al secondo tipo di Duval-Jouve, e di cui questo autore ha dato un elenco (1). Così ho esaminato le specie *Chloris Gayana, Andropogon hyrtum, A. Gryllus, A. aromaticum, Panicum plicatum, Tripsacum dactyloides, Setaria glauca, Eryanthus Ravennae, Pennisetum latifolius, P. longistylum, Eleusine oligostachya,* ecc., nelle cui foglie, raccolte dopo una giornata di sole, ho eseguito la ricerca dell'amido mediante la tintura di jodio e previo allontanamento della clorofilla. In tutte ho trovato sempre la medesima caratteristica differenziazione tra il tessuto formato dall'unico strato di cellule verdi aderenti ai fasci (il cui contenuto col detto reattivo si colora intensamente in violetto cupo, quasi nero) e il tessuto formato dalle cellule piccole, che stanno attorno alle prime, i cui plastidi rimangono colorati in giallo bruno. Anche trattando con fuxina acida, si nota in tutte le dette specie, da parte del contenuto delle cellule assimilanti, una maggiore elettività, che è spiccatissima e completa come nella *Chloris Gayana*, in *Tripsacum dactyloides, Setaria glauca,* ecc.

Si ha pertanto in tutte queste piante una differenziazione del tessuto verde fogliare in due complessi istologici ben distinti, nei quali la funzione di assimilazione è nettamente delimitata. Tale differenziamento fisiologico, probabilmente, è proprio di tutte le specie aventi una disposizione del tessuto verde concentrica attorno ai fasci; come è propria ed esclusiva di tale struttura, secondo Duval-Jouve, la differenza dello stato della clorofilla.

Per quel che risguarda la funzione del tessuto speciale entro le cui cellule non si forma dell'amido, occorre tener conto naturalmente della speciale natura del pigmento che esse contengono. È assai probabile che, come abbiamo visto nella *Chloris Gayana*, anche in tutte le specie del tipo descritto la clorofilla nel tessuto in parola sia interamente mascherata o addirittura sostituita da pigmento giallo, sulla cui funzione niente ancora si conosce di preciso nella fisiologia vegetale. La carotina, a cui in altri casi è stato attribuito un ufficio biologico (2), avrebbe, secondo l'Étard (3), dentro il plastidio assimilante la funzione di servire da schermo alla clorofilla, difendendola dall'eccesso di radiazioni che potrebbe alterarla. Lo spettro di assorbimento delle sue soluzioni presenta infatti una estesa zona di assor-

(1) Op. cit., pagg. 349-350.

(2) Kohl F. G., *Untersuchungen ueber das Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pfanze*, Leipzig, Gebr. Borntrager, 1902.

(3) *La biochimie et les chlorophylles*, Paris, 1906.

bimento che permette il passaggio solo alle radiazioni che sono più importanti per la fotosintesi (1).

Fondandosi sulla proprietà, che ha la carotina, di essere autossidante, tanto che all'aria il suo peso può elevarsi del 35-41 %, l'Arnaud (2) ha emesso l'ipotesi, accettata in seguito da Willstätter, che detta sostanza nella pianta viva possa avere la funzione di assorbire l'ossigeno dalla clorofilla, con la quale è associata, durante le trasformazioni che il pigmento verde subisce nel lavorìo dell'assimilazione. La carotina in tal modo si trasformerebbe in xantofilla, per ossidazione: infatti la costituzione chimica di questa ultima sostanza differisce da quella della carotina per la presenza, nella sua molecola, di ossigeno; la xantofilla a sua volta ritornerebbe carotina per riduzione, emettendo allo stato libero l'ossigeno.

Checchè ne sia, ad ogni modo, della parte precisa che ha la carotina nell'attività fisiologica del tessuto assimilatore, è certo che nelle foglie della graminacee studiate una porzione notevole del mesofillo ha assunto, in grazia appunto della presenza di tale pigmento, una funzione speciale, che è certamente in intimo rapporto con la funzione di nutrizione generale. Sia, infatti, che in detto tessuto non si formi addirittura dell'amido, o che se ne produca in quantità minima, o che si trasformi immediatamente in modo da non essere direttamente rivelabile, o infine che in dette cellule abbia luogo, come è stato creduto dall'Étard e da altri, la formazione delle sostanze quaternarie col concorso del pigmento giallo, si può sempre concludere che in dette foglie si ha, per siffatta differenziazione del tessuto nutritore, una maggiore divisione del lavoro fisiologico relativo.

Una tale organizzazione non è certamente priva d'importanza nei riguardi biologici; se se ne considerano attentamente le varie caratteristiche che la contraddistinguono nella sua costituzione generale, non è difficile riconoscere che le modalità speciali con le quali si svolgono i varî fenomeni della nutrizione non possono non avere una rispondenza in determinati caratteri e attitudini di vita dell'intero organismo. Così, ad esempio, esse potrebbero servire a spiegare la tendenza alla vita xerofila, che in molte delle ricordate specie di graminacee è spiccatissima e caratteristica. Anzitutto il fatto che le cellule assimilatrici propriamente dette trovansi strettamente accentrate attorno ai fasci, fa sì che esse possano ricevere immediatamente la linfa da elaborare, durante la sua stessa ascesa, non già come in tutte le altre foglie a struttura ordinaria, nelle quali essa arriva ai centri di elaborazione per lunghi passaggi osmotici attraverso interposte vie parenchimatiche. La detta disposizione dunque abbrevia nelle graminacee

(1) Vedi G. Gola, *Clorofilla*, nel supplemento annuale dell'Enciclopedia di chimica, vol. XXIX, 1913, Unione tip. editr. torinese, dove trovasi la bibliografia completa dell'argomento.

(2) Compt. rend., an. 109, 911, 1889.

in parola il cammino della linfa, e giova ad evitare perdite di acqua per evaporazione. In secondo luogo, poi, lo sviluppo relativamente limitato del parenchima assimilatore propriamente detto indicherebbe che le esigenze generali della nutrizione dell'intera pianta sono corrispondentemente ridotte.

Infine, la differenziazione del rimanente parenchima verde in un complesso istologico ben distinto, dove non si forma amido ma si rinviene invece abbondante pigmento giallo, importa, come si è detto, una divisione di lavoro fisiologico, cioè una specializzazione dei varî tessuti fogliari nel compimento dei singoli fenomeni che si integrano nella nutrizione generale; per questa ragione la detta organizzazione appare più che mai adatta allo svolgimento di una vita con il minimo dispendio possibile di energie e con il massimo utile impiego dei fattori esterni da cui essa dipende.

Si tratterebbe, in conclusione, di un adattamento generale di natura essenzialmente fisiologica, la cui importanza, nei riguardi delle accennate tendenze xerofile, riesce particolarmente confermata dalla insufficienza di ogni altro carattere morfologico ed anatomico che valga a renderne ragione nelle piante in parola.

Fisica. — *Sulle leggi di Poisson e dello stato aeriforme in relazione al primo principio di termodinamica.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Molti fisici hanno probabilmente notato con meraviglia che la formula o legge di Poisson sulle variazioni adiabatiche del volume e della pressione dei gaz fu trovata molto prima del principio d'equivalenza fra calore e lavoro, principio da cui necessariamente deriva.

Van der Waals e Kohnstamm (1), trattando del ragionamento di Poisson, scrivono: « notevole in ciò si è che la legge della conservazione dell'energia « non ancora era nota. Eppure noi l'abbiamo usata nella deduzione della « suddetta formula, e dovemmo far ciò necessariamente, perchè questa non « sarebbe valida se la legge suddetta non lo fosse. Nel ragionamento, col « quale Poisson ha ottenuto la formula, dev'esser contenuta in qualche modo « la legge della conservazione dell'energia ». Essi però non spiegano in qual modo.

Il prof. Guido Grassi (2), nella critica di una mia Nota sull'esperienza di Clément e Desormes (3), non tiene conto della suddetta autorevole opinione, da me già citata nella Nota criticata, e nega recisamente il fatto della

(1) *Lehrbuch der Thermodynamik*, vol. I, pag. 13.
(2) Questi Rendiconti, 11 aprile 1915.
(3) Ibid, 1° semestre 1914.

deduzione della formula dalla legge suddetta. Egli difatti scrive: « se tal- « volta nei trattati si fa precedere l'esposizione del primo principio di ter- « modinamica e poi nello scrivere le equazioni relative alla trasformazione « dei gaz, s'introducono espressioni che si riferiscono al primo principio, « ciò non infirma la sostanza della dimostrazione, la quale, ripeto, è indi- « pendente dal principio dell'equivalenza ».

Ora io trovo che Clausius, fondatore della termodinamica, nel suo trattato, deduce la formula della legge; così fanno Max Plank e Van der Waals e Kohnstamm sopra citati, nel loro recente trattato; così fanno i molti trattati da me consultati, ed anche, senza saperlo, l'egregio critico; nè si vede come potrebbe essere altrimenti.

Riassumerò brevissimamente cose ben conosciute, anche perchè le formule relative occorreranno nel seguito della presente Nota.

Supposto il calore misurato coll'unità assoluta di lavoro, il primo principio di termodinamica à espresso nel modo più generale dall'equazione

$$(1) \qquad dq = du - d\mathrm{L}\,, \quad \text{oppure} \quad dq = du + pdv\,,$$

essendo dq la quantità infinitesima di calore ricevuta da 1 grammo d'un corpo qualsiasi, du la variazione dell'energia che in questo ne risulta, e $d\mathrm{L}$ il lavoro prodotto (o perduto) dal corpo.

Sostituendo, ai differenziali totali du e dv, i loro valori in funzione delle relative derivate parziali; eliminando l'una o l'altra delle tre variabili $p\ v\ \mathrm{T}$, mediante l'equazione di stato; tenendo conto che $(dq/d\mathrm{T})_p = c_p$ e $(dq/d\mathrm{T})_v = c_v$, e coll'aiuto del 2° principio, la (1) può scriversi nei tre modi seguenti:

$$(2) \qquad \begin{cases} dq = c_v\,d\mathrm{T} + \mathrm{T}(\partial p/\partial \mathrm{T})\,dv \\ dq = c_p\,d\mathrm{T} - \mathrm{T}(\partial v/\partial \mathrm{T})\,dp \\ dq = c_p(\partial \mathrm{T}/\partial v)\,dv + c_v(\partial \mathrm{T}/\partial p)\,dp\,. \end{cases}$$

Queste equazioni, nel caso dei gaz, divengono:

$$(3) \qquad \begin{cases} dq = c_v\,d\mathrm{T} + pdv = c_v\,d\mathrm{T} + \mathrm{RT}\dfrac{dv}{v} \\ dq = c_p\,d\mathrm{T} - vdp \quad - c_p\,d\mathrm{T} - \mathrm{RT}\dfrac{dp}{p} \\ dq = (c_p\,pdv + c_v\,vdp)/\mathrm{R} \end{cases}$$

le quali, poichè $(\partial u/\partial v)_{\mathrm{T}} = v$, si possono ottenere senza la conoscenza del 2° principio.

Se la variazione di stato (supposta reversibile) è adiabatica, ed è quindi $dq = 0$, queste equazioni. divise per T ed integrate e ponendo $c_p / c_v = k$, dànno

$$(4) \qquad T v^{k-1} = \text{cost} \ , \ T^k p^{k-1} = \text{cost} \ , \ p v^k = \text{cost} \, ;$$

formule che possono tutte dirsi di Poisson, sebbenes olo la 3ª abbia questo nome, poichè da essa facilmente si possono ottenere le altre due eliminando p oppure v mediante l'equazione caratteristica $pv = RT = (c_p - c_v)T$.

Reciprocamente, se differenziamo le (4), possiamo con facili trasformazioni ottenere le (3) (cioè le tre forme del principio d'equivalenza) nel caso particolare che sia $dq = 0$.

Se nelle (3) sostituiamo il segno di disuguaglianza a quello d'uguaglianza. ciò che equivale a negare il principio dell'equivalenza, più non si otterrebbero le (4); e se in queste si sostituisce il segno di disuguaglianza, cioè se supponiamo non valide le formule di Poisson (nei casi in cui sono applicabili), più non si otterrebbero le (3).

Una più stretta mutua dipendenza fra le formule di Poisson ed il principio dell'equivalenza è difficile ad immaginare; anzi, poichè il sottoporre una relazione ad operazioni algebriche può accrescerne o diminuirne la generalità. ma non la modifica essenzialmente, può dirsi che esse formule non sono altro che tre forme dello stesso principio, nel caso considerato che sia $dq = 0$.

[Conviene notare che le formule di Poisson evidentemente non sono valide e non sono legittimamente dedotte se, pur essendo $dq = 0$, $d\mathrm{L}$ non è uguale a pdv, ciò che p. es. avviene nella dilatazione senza produzione di lavoro].

D'altronde la dipendenza della formola di Poisson dal principio della equivalenza è evidente *a priori*; essa dà lo stato finale d'un gaz contenuto in un recipiente impermeabile al calore, dopochè si son fatti variare la sua pressione o il suo volume e questo stato finale dipenderà dalla quantità di calore che viene prodotta dal lavoro impiegato o assorbita nella produzione di lavoro. ora questa quantità è appunto regolata dal principio d'equivalenza fra calore e lavoro.

« Messo così ben in chiaro » che la formula del Poisson dipende immediatamente dal suddetto principio, ed anzi può considerarsi come una forma dello stesso, nel caso specialissimo a cui essa si riferisce, rimane ancora il quesito come abbia potuto ricavarlo Poisson che non considera la trasformazione del calore in lavoro e suppone che tutto il calore comunicato al gaz sia impiegato a riscaldarlo.

Il ragionamento del Poisson, quale viene riferito dal Gehler [1] e dal Mach [2], lascia luogo a parecchie obbiezioni che ce lo rendono poco chiaro

[1] Physikalischer Wörterbuch, vol. IV, 1066.

[2] *Die Prinzipien der Würmelehne*, 1ª ediz., pag. 208.

e dubbio; credo utile riprodurlo adattandolo alle idee attnali e colle notazioni ora in uso.

Sia dq la quantità di calore (misurata in ergs) che 1 gr. di gaz riceve o cede: sarà

$$(5) \qquad c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p \frac{\partial v}{\partial T} \qquad c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v \frac{\partial p}{\partial T}$$

ossia, ricavando $\partial v / \partial T$ e $\partial p / \partial T$ dall'equazione $pv = RT$, e sostituendo,

$$(6) \qquad c_p = \frac{R}{p}\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p \qquad c_v = \frac{R}{v}\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v .$$

Dividendo queste due equazioni una per l'altra e ponendo $k = c_p / c_v$, si ha

$$(7) \qquad kp\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v = v\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p$$

equazione differenziale che, come è facile di verificare, ha per soluzione $q = f(pv^k)$ qualunque sia la forma della funzione f; e quindi per q costante, ossia per $dq = 0$, si ottiene la formula di Poisson

$$pv^k = \text{costante}.$$

Poisson indicava con q la quantità di calore posseduta da 1 gr. del gaz, e quindi giustamente la supponeva funzione dello stato del gaz, cioè di p, v, T; ma nelle definizioni di c_p e c_v, che servono di base al ragionamento, dq è la quantità di calore che si comunica al gaz per riscaldarlo o che se ne ottiene se esso si raffredda; e questa, come Clausius ha dimostrato, non è funzione dello stato del gaz, se non quando si aggiunga un'equazione di condizione (p. es. $p = \text{cost}$, oppure $v = \text{cost}$, oppure $q = \text{cost}$, ecc.), la quale determini la via seguìta nel riscaldamento o raffreddamento.

Ora questo è appunto il caso delle equazioni (6) che sono identiche a quelle che si ricaverebbero dalle (3) esprimenti il primo principio di termodinamica. È ancora da notare che la (7) contiene due incognite, $(q)_{p\ \text{cost}}$ e $(q)_{v\ \text{cost}}$, che in generale sono due diverse funzioni; e perciò essa in generale è indeterminata, e la supposta soluzione $q = f(pv^k)$ non rappresenta affatto nè il calore posseduto, nè quello ricevuto da 1 gr. del gaz. Le due q diventano identiche, e la soluzione suddetta è valida, quando si pone la condizione $q = \text{cost}$; l'essere $dq = 0$ non impedisce che sia valida la relazione $dq = (\partial q / \partial p)_v\, dp + (\partial q / \partial v)_p\, dv$, e che quindi le due derivate parziali conservino il loro significato.

Appar dunque chiaro che Poisson ha introdotto nel suo ragionamento il primo principio di termodinamica col definire in modo sostanzialmente esatto i due calori specifici; difatti dalle (5) si ottiene

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p = c_p \frac{\partial T}{\partial v} \qquad \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{\partial T}{\partial p} :$$

quindi necessariamente dev'essere

$$dq = c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp + c_p \frac{\partial T}{\partial v}$$

che è la 3ª delle equazioni (2) esprimenti il primo principio di termodinamica per un corpo qualunque. Ricavando i valori di $\partial T / \partial p$ e $\partial T / \partial v$ dalla $pv = RT$ e sostituendo, oppure partendo dalle equazione (6) anzichè dalle (5), si ha lo stesso principio pel caso d'un gaz perfetto.

Anche Bertrand e Poincaré, nei loro trattati di termodinamica, ottengono in modo molto semplice una delle equazioni esprimenti il primo principio, senza supporre l'equivalenza fra calore e lavoro, basandosi sulla esatta definizione dei calori specifici c_p e c_v, sull'equazione caratteristica dei gaz, e sulle relazioni fra differenziali totali e parziali. Ecco il loro ragionamento.

Siccome T, per l'equazione di stato, è funzione di p e v, sarà

$$dT = \frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial v} dv .$$

e quindi

$$(dT)_v = \frac{\partial T}{\partial p} dp \qquad (dT)_p = \frac{\partial T}{\partial v} dv .$$

Ora si ha

$$(dq)_p = c_p (dT)_p = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv \qquad (dq)_v = c_v (dT)_v = c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp ;$$

quindi, se la quantità di calore dq fa variare simultaneamente p e v, sarà

$$dq = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp ,$$

ossia la 3ª delle equazioni (2).

Ed anche il prof. Guido Grassi giunge, non volendolo, e senza accorgersene, a tutte e tre le espressioni del suddetto principio, e dall'ultima ricava nel modo solito la formula di Poisson che crede dimostrata indipendentemente da esso principio. Ecco il suo ragionamento:

Chiamando dq la variazione di calore del gaz, sarà

(8) $$dq = c_v dT + l dv ,$$

da cui, eliminando dv mediante la $pv = \mathrm{R}\,\mathrm{T}$, ossia $pdv + vdp = \mathrm{R}d\mathrm{T}$, si ottiene

$$dq = \left(c_v + l\,\frac{\mathrm{R}}{p}\right) d\mathrm{T} - l\,\frac{v}{p}\,dp\,;$$

dalla quale si deduce che $c_p = c_v + l\,\mathrm{R}/p$, e che quindi $l = (c_p - c_v)\,p/\mathrm{R}$, ed inoltre

$$dq = c_p\,d\mathrm{T} - l\,\frac{v}{p}\,dp\,, \tag{9}$$

e, sostituendo ad l il valore suddetto ed eliminando $d\mathrm{T}$, si ha

$$dq = (c_v\,vdp + c_p\,pdv)\,/\,\mathrm{R}\,, \tag{10}$$

dalla quale, ponendo $dq = 0$ ed integrando, si ricava la formula di Poisson.

A questo ragionamento si possono fare varie obbiezioni.

Anzitutto, a scanso di equivoci, è da notare che dq non indica la variazione del calore del gaz, ma bensì la quantità di calore che un grammo (se R ha il solito significato) di gaz riceve o cede e che solo in parte fa crescere o diminuire il calore del gaz, mentre in parte esso dq produce lavoro o è prodotto dal lavoro esercitato sul gaz.

Inoltre, a proposito della (8), è da notare che il valore di dq in funzione di $d\mathrm{T}$ e dv è dato esattamente dal principio dell'equivalenza fra calore e lavoro; cioè, per i gaz, dalla prima delle (3). Quindi, o la (8) è identica con questa (e a tal uopo basta che sia $l = p$), e l'egregio critico dimostra ciò che vuol negare; oppure le due equazioni sono essenzialmente diverse (cioè è $l \gtrless p$), ed allora la (8) è falsa ed egli si propone di dedurre una legge vera da una premessa falsa.

Così, se supponiamo $l = \alpha p = \alpha\mathrm{R}\,\mathrm{T}/v$, la (8) ci dà, per $dq = 0$ e dividendo per T,

$$c_v\,\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}} + \alpha\mathrm{R}\,\frac{dv}{v} = 0\,;$$

ed integrando, e ponendo $c_p - c_v$ invece di R, si ha

$$v\,\mathrm{T}^{\alpha(k-1)} = \text{costante}\,,$$

che diventa $v\mathrm{T}^{k-1} = \text{costante}$, una delle formule di Poisson, solo se $\alpha = 1$, cioè se $l = p$ e quindi se la (8) è l'espressione del principio d'equivalenza.

Un simile calcolo si potrebbe fare sulla (9), con lo stesso risultato; e finalmente la (10), ove non compare l'indeterminato l, e dalla quale l'egregio critico deduce la formula di Poisson, non è altro che la terza delle equazioni (3) esprimenti il suddetto principio.

D'altronde, ogni dubbio sul valore di l cessa quando si pone $c_p = c_v + R l/p$ e se ne deduce $l = p(c_p - c_v)/R$, perchè, essendo numericamente (e quindi indipendentemente da ogni teoria) $R = c_p - c_v$, ne segue necessariamente $l = p$, e quindi la (8) e la (9) sono identiche colle prime due delle equazioni (3).

Da tutto ciò che precede appare in che modo Poisson, Bertrand, Poincaré ed il prof. Grassi hanno ottenuto una o l'altra delle equazioni che stabiliscono l'equivalenza fra calore e lavoro senza ammetterla espressamente e senza far uso esplicito della stessa; in tutti i casi è bastata l'esatta definizione matematica dei calori specifici c_p e c_v, la quale è basata sui fatti, scoperti fin dal principio del secolo scorso, che un gaz si riscalda quando viene compresso, e si raffredda dilatandosi, e che inoltre la sola dilatazione del gaz (come risulta dall'esperienza di Gay-Lussac) non produce, in complesso, raffreddamento.

Può dirsi che con la scoperta di questi fatti era stato scoperto, sebbene restasse non percepito, il principio dell'equivalenza.

Difatti da essi risulta necessariamente, sebbene implicitamente, che il raffreddamento che si produce in un gaz che si dilata è necessariamente accompagnato da una produzione di lavoro, e si può agevolmente presumere che il riscaldamento del gaz che viene compresso è in relazione col lavoro occorrente per produrre la compressione; misure esatte del calore e del lavoro avrebbero dato, indipendentemente da ogni teoria, l'equivalente meccanico del calore.

Ne segue adunque che, per riscaldare un gaz che si dilata, bisogna fornire ad esso, oltre al calore apparente, anche il calore latente che accompagna la dilatazione; e basta supporre che almeno per variazioni infinitesime vi sia proporzionalità fra il calore latente ed il lavoro, affinchè il calore adoperato venga espresso dalla 1ª delle equazioni (3), nella quale è più evidente l'equivalenza, ed affinchè con facili trasformazioni analitiche si possano ottenere le altre due.

La circostanza che essi fatti siano difficilmente spiegabili coll'ipotesi della materialità e indistruttibilità del calore, rende poco verisimile questa ipotesi, ma non può distruggerli nè rendere false le conseguenze che da essi derivano necessariamente. Per contro, l'ipotesi che il calore consista nell'energia meccanica molecolare che è prodotta da, o produce altra energia meccanica, serve a chiarire questi fatti, non già a dimostrare il principio dell'equivalenza che in essi è contenuto.

Non deve quindi recar meraviglia che il matematico Poisson, basandosi su di essi, abbia ottenuto due relazioni che insieme equivalgono al suddetto principio, e senza conoscerlo, abbia dedotto da esse le conseguenze che gli interessavano.

Conviene anche notare che una qualsiasi relazione, la quale contenga il rapporto k dei calori specifici in funzione dei soliti dati, può considerarsi come una forma od una conseguenza del suddetto principio, poichè da entrambe le relazioni deve risultare lo stesso valore di k, ciò che non sarebbe possibile se esse fossero essenzialmente diverse. Così, p. es., la relazione $k = h/(h - h')$ con la quale si ottiene il valore di k dall'esperienza di Clément e Desormes, può scriversi (osservando che $h = dp$, $h - h' = -pdv/v$) $k = -vdp/pdv$, ossia $k\,pdv + vdp = 0$, come si ottiene, per $dq = 0$, dalla 3ª delle equazioni (3).

Similmente, ogni relazione che contenga R, quando si tenga conto che $R = c_p - c_v$, può considerarsi, per la stessa ragione, come una forma o una conseguenza del suddetto principio.

Così, l'usitatissima legge dello stato aeriforme per i gaz ideali, $pv = RT$, può essere scritta

$$q = c_p T = c_v T + pv,$$

la quale esprime (supponendo il gaz sempre ideale, ossia supponendo sempre nulle la coesione e la somma dei volumi delle molecole) che la quantità di calore necessaria per riscaldare 1 gr. del gaz, a pressione costante, dallo zero assoluto a T, è uguale alla quantità di calore occorrente per riscaldarlo a volume costante, aumentata del calore occorrente per produrre il lavoro della dilatazione a pressione costante dal volume zero a v.

Oppure, differenziando, si può ricavare

$$pdv + vdp = (c_p - c_v)\,dT,$$

mentre le equazioni dell'equivalenza dànno

$$dq = c_v\,dT + pdv = c_p\,dT - vdp,$$

ossia

$$pdv + vdp = (c_p - c_v)\,dT$$

come s'era ottenuto dalla legge dello stato aeriformo.

Inoltre da questa equazione si ha

$$c_p - c_v = \frac{pv}{T} = p\,\frac{\partial v}{\partial T}$$

poichè

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T};$$

quindi

$$dq = c_p\,dT = c_v\,dT + pdv,$$

la prima delle equazioni (3).

Così pure nel sopracitato ragionamento del prof. Grassi, col far uso della legge dello stato aeriforme, le equazioni (8) e (9) sono divenute identiche a quelle dell'equivalenza.

Può dirsi che questo principio è contenuto nella legge dello stato aeriforme, perchè questa si deduce dalla teoria cinetica dei gaz, nella quale esso comparisce sotto la forma del principio delle forze vive; se questo non fosse valido, anche la pressione e la condizione d'equilibrio statistico delle molecole risulterebbero diverse, e diversa sarebbe l'equazione di stato.

E. M.